Cu-Sn 合金の凝固過程における組織とデンドライト間の液相流動

雄 谷 重 夫* 神 戸 洋 史*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 12 (1985), pp. 1099-1106

Interdendritic Fluid Flow and Structure in Solidifying Cu-Sn Alloys

Shigeo Oya* and Hiroshi Kambe*

The residual liquid in solidifying Cu-8 mass%Sn alloys having different shapes of dendrites was forced to flow into a tube at different fractions solid by compressing. The apparent permeability of residual liquid was calculated from the rate and pressure in Darcy's equation. The apparent permeability is nearly proportional to the cube of fraction liquid. The interdendritic fluid flow proceeds at fractions solid within a range from 0.4 to 0.8. When slender dendrites are growing in the alloy containing Si, the range, particularly the lower limit, transfers downward and the apparent permeability reduces at the same fraction liquid. When shorter and rounded dendrites are growing in the alloy containing Fe, on the other hand, the range transfers upward and the apparent permeability increases. The apparent permeability is almost proportional to the 2.5 th power of the hydraulic radius which depends on the geometry of dendrites.

(Received May 22, 1985)

Keywords : interdendritic fluid flow, copper-tin alloy, apparent permeability, fraction liquid, dendrite morphology, hydraulic radius

I. 緒 言

著者らは逆偏析、铸造割れ等の铸造性に関する一連の研究の中で、それらの铸造欠陥とデンドライト組織形態との関係を明らかにし、その要因が凝固過程におけるデンドライト間の残留液相の流動にあることを示唆してきた⁽¹⁾⁽²⁾。この流動は凝固収縮、熱対流、溶質の移動など凝固中の諸現象に起因する凝固過程におけるミクロ的な物質移動であり、その観察、解析方法はまだ完全には確立されていない。近年、種々の方法によりデンドライト間の流動性の評価がなされ⁽³⁾⁻⁽¹¹⁾、凝固過程におけるデンドライト・ネットワークの透過率が求められてきている。高橋らは、円形空孔浸出法により、Al-Si 合金、炭素鋼の透過率と冷却速度および固相率の関係を明らかにした⁽⁷⁾⁽⁸⁾。また、岡本らは、一方向凝固したボルネオール・パラフィンのデンドライト間の透過率を求め、デンドライト・アーム・スペーシング、あるいは、結晶粒の比表面積との関係について検討している⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。しかし、自由凝固した実際の合金のデンドライト間の流動性とデンドライト形態との関係を定量的に明らかにした報告はない。

本研究では、凝固温度範囲が広く、凝固過程で起こる現象を容易に観察できること、デンドライト形態を比較的容易に変化させることができること等の特徴を持つ Cu-Sn 合金を用いて、実際の合金の凝固過程におけるデンドライ

ト間の流動性を検討した。流動性の評価は、デンドライト間隙の透過率を求めることにより行なった。微量の第 3 元素添加によりデンドライト形態を変化させて透過率を求め、流動性に及ぼす凝固組織の影響について定量的に検討を加えた。

II. 実験方法

供試合金には、Cu-8 mass%Sn 合金を用いた。この合金については、著者らが従来より、ガス吸収や溶解法、凝固過程における初晶形態、晶出量、包晶反応、さらには、逆偏析や铸造割れなどの溶解や凝固に関する一連の研究⁽¹⁾⁽¹²⁾⁻⁽¹⁶⁾を進めており、特に、微量の第 3 元素添加によるデンドライト形態の変化と上記諸現象との関係をも検討している。Cu-8 mass%Sn 合金のデンドライトは、Si の添加で 1 次および 2 次の枝の長手方向の成長を著しくし、細長くなる。また、Fe 添加で各次の枝の成長が抑えられ、デンドライトは粒状化する⁽¹³⁾。本実験では、これらの組織形態の変化には、Cu-8 mass%Sn, Cu-8 mass%Sn-0.5 mass%Si および Cu-8 mass%Sn-2 mass%Fe 合金を用いた。これら合金は、99.99% 純度の電解銅、電解すずおよび Cu-15 mass%Si, Cu-30mass%Fe 母合金を用いて予め作製し、以下の実験に供した。

1. 凝固の進行に伴う固相率の測定

本実験は、固相の生成過程、成長形態と密接な関係を持

* 早稲田大学理工学部 (Faculty of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

つ現象についての検討であるために、凝固の進行を固相率の変化で表わすことが重要である。Cu-Sn 合金は凝固温度範囲が広く (非平衡凝固で約 200 K)、非平衡凝固を起こしやすいために、平衡状態図から固相率を求めることができない。そこで、凝固過程における温度と固相率との関係を実測した。

あらかじめ所定の組成に溶製した 8 g の小試料を Fig. 1 に示す浴中の石英るつぼ中で Ar ガス雰囲気中で溶解し、0.03 K/s の冷却速度で自由凝固させた。凝固温度範囲内の所定温度で氷水中で試料を急冷し、凝固過程での組織を室温にまでもたらした。得られたミクロ組織を画像処理して、各温度での固相率を求めた。

Fig.1 Experimental apparatus for interrupted solidification. 1. melt, 2. argon, 3. tin bath, 4. graphite crucible, 5. heater, 6. thermal insulator, 7. graphite powder, 8. quartz crucible, 9. thermocouple for recording and 10. thermocouple for control. Cooling rate : 0.03 K/s.

2. デンドライト間隙の流動性の測定

流動性の測定は Fig. 2 に示す装置を用いて行なった。PID 温度制御した密閉型電気炉の黒鉛るつぼで 300 g の供試合金を CO 雰囲気中で溶解し、Fig. 3(1) に示すようにるつぼ中央部に内径 5 mm の石英管を立て、その中に PR 熱電対を挿入した先を閉じた石英管 (外径 4.5 mm) を入れ、溶湯温度を測定しながら液相状態から 0.03 K/s の冷却速度で自由凝固させた。凝固温度範囲内の所定温度で、Fig. 3

Fig.3 Experimental procedure for interdendritic fluid flow.

Fig.2 Experimental apparatus for interdendritic fluid flow.

(2)に示すように電磁オシログラフに接続した先端位置が 20 mm 異なるクロメル線 2 本, アルメル線 1 本を石英管中に挿入し, 電気炉内を加圧した。加圧はエアータンパー内の圧縮空気を電磁弁を介して炉内に流入させることにより行ない, 圧力センサーにより炉内圧力を電磁オシログラフに記録した。加圧力の設定には, 予備実験において 2×10^5 Pa までの種々の圧力のもとで, 優先流路の形成やデンドライトの破壊が生じない圧力を求めた。その結果, Cu-8 mass% Sn, Cu-8 mass% Sn-0.5 mass% Si および Cu-8 mass% Sn-2 mass% Fe 組成のいずれの合金においても, 2×10^5 Pa の加圧力までは優先流路の形成およびデンドライトの破壊は観察されなかった。そこで本実験では, 加圧速度を約 1.2×10^5 Pa/s, 最大圧力を 8×10^4 Pa とした。

Fig. 3 に, 2 本のクロメル線間を流動するのに要した時間およびこの時の圧力変化を測定した記録例の模式図を示す。測定した時間 ($T_4 - T_3$) から求めた流動速度と流動中の平均圧力 ($(P_3 + P_4)/2$) を用いて, デンドライト間隙のみかけの透過率を計算し, 流動性を評価した。

III. 実験結果および考察

1. 凝固過程における固相率変化

凝固過程の各温度で水中急冷した Cu-8 mass% Sn 合金のマイクロ組織を Fig. 4 に示す。温度降下に伴い, 白色部の粗大な固相デンドライトの占める面積が増加する。凝固開始から液相線温度以下約 15 K までは, 生成したデンドラ

イトが線成長し, 発生する枝の数も増加する。さらに温度が降下するとデンドライトの線成長は停止し, 幅方向すなわち枝が太ることにより成長が進行している。

この凝固過程におけるマイクロ組織を画像処理して, 各温度における固相率を測定した結果を Fig. 5 に示す。晶出固相量の増加は凝固の初期段階で特に著しく, 液相線温度以下 25 K で固相率は約 0.5 となり, 以後の固相量の増加は温度降下とともにゆるやかになる。この変化の挙動は平

Fig. 5 Increase in fraction solid with undercooling from the liquidus in Cu-8 mass% Sn alloys. The broken line is fraction solid obtained by equilibrium phase diagram.

Fig. 4 Photomicrographs of Cu-8 mass% Sn alloy in different stages of solidification. Cooling rate : 0.03 K/s.

Fig.6 Dendrite morphology of Cu-Sn alloys at L.T. -60 K.
Cooling rate : 0.03 K/s.
(a) Cu-8 mass%Sn, (b) Cu-8 mass%Sn-0.5 mass%Si and
(c) Cu-8 mass%Sn-2 mass%Fe.

衡状態図から求められる固相率変化とはかなり異なり，デンドライトの生成とその線成長過程での固相率増加が凝固過程の固相率変化に大きな影響を及ぼしている。

Fig.6 に本実験で用いた合金のデンドライト形態を示す。Cu-8 mass%Sn 合金と比較すると，0.5 mass%Si 添加合金においては，1 次および 2 次の枝の線成長が著しく，細長いデンドライトがよく発達している。2 mass%Fe 添加では，デンドライトは粒状になっており，枝の発達はあまり見られない。

これらのデンドライト形態を変化させた合金の固相率変化は，Cu-8 mass%Sn 合金とはほぼ同じ値を示した。本研究における凝固の進行は，ここで求めた固相率の変化あるいは液相率の変化で表示する。

2. デンドライト間隙での残留液相の流動可能な固相率範囲

デンドライト間の残留液相が流動可能な固相率を求めるために，Fig.2 に示した装置を用い，クロメル線，アルメル線を石英管中に挿入せずに各固相率で残留液相を流動させ，石英管中に流入した溶湯の重量測定および組成分析を行なった。加圧力は 8×10^4 Pa とし，加圧中の凝固の進行をできるだけ少なくするために加圧時間は 10 s とした。

Fig.7 に固相率と流動量の関係を示す。いずれの合金においても凝固の進行に伴い流動量は減少し，急激な流動量の減少が認められる固相率が存在する。この固相率より低い固相率では，初晶デンドライトが液相中に浮遊して固液共存状態で流動し，高い固相率になるとデンドライトはネットワークを形成するため移動することではなく，デンドライト間の残留液相のみが流動すると考えられる。

この事実を確認するために，Cu-8 mass%Sn 合金の流動した溶湯の組成分析を行なった。**Fig.8** に各温度で流動した溶湯の組成分析結果を示す。破線は平衡状態図から求めた残留液相の濃度変化である。Sn 濃度変化は，液相線温度以下 10 K と 15 K の間を境界として，異なる傾向を

Fig.7 Weight of melt flowed into the quartz tube at various fractions solid in Cu-Sn alloys.

示す。液相線温度以下 15 K よりもさらに低い温度では，流動した溶湯の濃度が平衡状態図から求めた残留液相の濃度より高い値を示しており，非平衡凝固により高 Sn 濃度となったデンドライト間隙の残留液相のみが流動したことがわかる。液相線温度から液相線温度以下 10 K までの温度範囲では，流動した溶湯の濃度は平衡状態の残留液相濃度より低く，8 mass%Sn に近い値をとる。この温度では，Fig.4 で示したように，まだ初晶デンドライトはネットワークを形成せず，液相中に浮遊した状態にあり，固液共存

Fig.8 Sn concentration of the melt flowed at various undercooling degrees from the liquidus in Cu-8 mass%Sn alloy.

The broken line is Sn concentration of residual liquid obtained by equilibrium phase diagram.

状態で流動するために、石英管中に低 Sn 濃度の固相デンドライトが液相と共に流入し、したがって残留液相の濃度よりも低い濃度、すなわち平均組成に近くなる。前述の残留液相のみが流動する境界となる液相線温度以下 15 K における固相率は約 0.4 であり、Fig.7 から得られる結果とよく一致している。

また、著者らの Cu-Sn 合金の湯流れ性に関する研究において、凝固過程での温度の低下に伴う固液共存相のみかけ粘度の変化を測定した⁽¹⁷⁾。すなわち、Cu-8 mass%Sn 合金では、みかけ粘度の急増温度が液相線温度以下約 20 K であり、固液共存状態での湯流れは、この急増温度で停止する (Fig.9)。

以上のことから、Cu-8 mass%Sn 合金において、デンドライト間の残留液相のみが流動するのは固相率 0.4 以上である。さらに凝固が進行し、デンドライト間に残留液相がトラップされ、移動できなくなるのは、Fig.7 から固相率約 0.8 である。すなわち、Cu-8 mass%Sn 合金では、デンドライト間隙の残留液相が流動可能な固相率範囲は 0.4 から 0.8 である。

Cu-8 mass%Sn 合金に 0.5 mass%Si を添加した合金では流動可能な固相率範囲が 0.3 から 0.75 であり、2 mass%Fe を添加した合金では 0.45 から 0.8 である。合金系によりデンドライト間の流動可能な固相率範囲が異なるのは、デンドライト形状が異なるためである。すなわち、0.5 mass%Si を添加した合金では、デンドライトの 1 次枝および 2 次枝の長手方向の線成長が著しく、細長いデンドライトを形成する。このために、デンドライト・ネットワークの形成が低固相率で生じるので、無添加合金に比較してより低い固相率で固液共存状態での流動は停止する。また、デンドライト間隙が入り組んで、その流路が複雑になるために、残留液相がより低い固相率でトラップされ、

Fig.9 Increase in apparent viscosity with undercooling from the liquidus in Cu-Sn alloys.

デンドライト間の流動も低い固相率で停止する。一方、2 mass%Fe を添加するとデンドライトは粒状化し、各枝の枝は伸びにくくなり、デンドライト・ネットワークの形成が遅れるので、固液共存状態での流動が無添加合金に比べてより高い固相率まで可能である。このように、デンドライト形態は、固液共存状態での流動およびデンドライト間隙の残留液相の流動が生じる固相率に大きく影響を及ぼす。

3. デンドライト間隙のみかけの透過率

Ⅲ.2 で求めたデンドライト間隙の流動可能な固相率範囲で残留液相を流動させ、流動速度および流動時の圧力を測定した。Fig.10 に流動時の平均圧力を示す。固相率の増加に伴い、流動時の圧力が増加している。これは、デンドライトの成長に伴い、流路が狭くなり流動抵抗が増加し、流動の駆動力としてより高い圧力が必要となるためである。

Si 添加によりデンドライトが細長くなると同一固相率の無添加合金に比べデンドライト間隙の流路が複雑になり、流動抵抗が大きくなるので流動時の圧力は高くなって

Fig.10 Mean pressure for flow between the two chromel lines at various fractions solid.

いる。Fe 添加においては、無添加合金とあまり差は認められない。

より一般的に流動性を評価するために、測定した圧力と流動速度からデンドライト間隙のみかけの透過率を求めた。透過率は Darcy の式を用いて計算した。Darcy の式は

$$v = K \frac{\Delta P}{\mu L}$$

ここで、 v ：単位面積あたりの流動速度 (m/s)、 K ：透過率 (m^2)、 ΔP ：圧力降下 (Pa)、 L ：有孔体の長さ (m)、 μ ：粘度 (Pa·s) である。この法則は、種々の有孔体中の流動で確かめられた実験式であり、流れが層流で有孔体と流体との間で反応が生じなければ、どのような流体にも適用できる。本実験においては、 $L=0.03$ (m) (完全流体モデルにより計算した試料中の流線長さの平均値)、 $\mu=3.5 \times 10^{-3}$ (Pa·s)⁽¹⁸⁾と仮定し、みかけの透過率 K を計算した。

液相率とみかけの透過率との関係を Fig. 11 に示す。いずれの合金においてもみかけの透過率と液相率との関係は、両対数グラフで直線関係にあり、そのこう配は 3 で、みかけの透過率は液相率の 3 乗に比例することがわかる。また、流動時のデンドライト間隙のみかけの透過率は、 $1 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ から $4 \times 10^{-11} \text{ m}^2$ であり、岡本らがボルネオール-パラフィンを用いて測定した値⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾に近い値となっている。

本実験において Darcy の式から求めたみかけの透過率は、かなりラフな仮定にもとづいた計算値であるために、必ずしもデンドライト間隙の真の透過率とはなっていない。しかし、粉体層の透過性に関する Kozeny-Carman の式⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾：

$$v = \frac{\varepsilon^3}{k \mu S_v} \frac{\Delta P}{K}$$

ここで、 v ：単位面積あたりの流動速度、 k ：Kozeny 定数、 S_v ：比表面積、 ε ：空隙率、 ΔP ：圧力降下、 L ：粉体層の長さ、 μ ：粘度と Darcy の式とから、

Fig. 11 Apparent permeability of interdendritic space during solidification in Cu-Sn alloys.

$$K = \frac{\varepsilon^3}{k S_v^2}$$

となり、透過率は空隙率の 3 乗に比例することから、本実験で求めたみかけの透過率を用いてデンドライト間隙の流動性を相対的に評価することができる。

同一液相率において本実験で用いた 3 つの合金におけるみかけの透過率を比較すると、Si を含む合金はみかけの透過率が小さくなり、逆に、Fe を含む合金は大きくなっている。すなわち、デンドライト形態が細長くなるとデンドライト間隙の流動抵抗が大きくなり、逆に、デンドライトが粒状化して丸くなると流動抵抗が小さくなるというデンドライト形態がデンドライト間隙の流動性に及ぼす影響を定量的に示している。

4. みかけの透過率に及ぼすデンドライト形態の影響

デンドライト形態がみかけの透過率に及ぼす影響について定量的に示すために、凝固組織の定量的評価を試みた。従来、透過率と凝固組織形態との評価は、デンドライトの 1 次および 2 次アーム・スペーシングを測定することにより行なわれている⁽⁵⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。これらはいずれも一方向凝固試料中の整列したデンドライトに対して、デンドライト・アームに平行あるいは垂直というある特定の流動に対して成立する関係である。本研究のように自由凝固試料中のデンドライトの配列に特定の方向性の無い組織形態を定量的に

Fig. 12 Pretreatment for measurement of hydraulic radius.

(a) Photomicrograph during solidification
(b) Pretreatment for measurement
White area : solid Black area : liquid
Fraction solid : 0.50.

評価するためには、アーム・スペーシングでは適当ではない。そこで、デンドライト間の流動径路に注目し、自由凝固試料の任意の切断面を流動方向に垂直な面と考えて、流動径路の平均径である動水半径を測定した。動水半径 m は次式で表わされる。

$$m = \frac{\text{流路の断面積}}{\text{流路周辺の長さ}}$$

そこで、III.1 で求めた凝固過程におけるマイクロ組織を Fig.12 のように前処理し、画像処理することにより動水半径を求めた。すなわち、前処理においては、流動径路とはならないと判断できるデンドライト間隙、たとえば枝と枝の接触部分を固相として白色領域に処理し、流動径路となる部分をすべて黒色領域とした。凝固過程における動水半径は、Fig.13 に示すように、凝固の進行に伴う液相率の減少とともに減少する。同一液相率で比較すると、Si 添加合金の動水半径は無添加合金より小さく、Fe 添加合金

Fig.13 Hydraulic radius during solidification in Cu-Sn alloys. Cooling rate: 0.03 K/s.

Fig.14 Influence of hydraulic radius on apparent permeability.

のそれは大きくなっている。すなわち、デンドライトの枝が細長く成長し、複雑なネットワークを形成するほど、同一液相率においても動水半径は小さくなる。

Fig.11 で示したように、同一液相率において、みかけの透過率が Si 添加合金では小さく、Fe 添加合金で大きくなるのは、デンドライト形態が異なるために動水半径が異なるからである。そこで、動水半径とみかけの透過率との関係を求めると Fig.14 となる。みかけの透過率は動水半径の 2.5 乗に比例し、合金系による差は認められなくなる。デンドライト間隙の残留液相の透過率は、その組織が持つ動水半径で整理することができ、デンドライト形態の定量的評価が可能である。

IV. 結 論

Cu-Sn 合金を用い、デンドライト間隙の残留液相の流動性を検討した結果、以下の結論を得た。

(1) Cu-8 mass%Sn 合金においては、デンドライト間の流動は、固相率 0.4~0.8 の範囲で生じる。みかけの透過率は液相率の 3 乗に比例し、 $1 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ から $4 \times 10^{-11} \text{ m}^2$ の範囲で変化する。

(2) デンドライト形態の変化は流動性に影響を及ぼす。Si 添加によりデンドライトが細長くなると残留液相が流動可能な固相率は低くなり、同一液相率で比較するとみかけの透過率は小さくなる。Fe 添加によりデンドライトが粒状化すると残留液相の流動可能な固相率はより高くなり、みかけの透過率は大きくなる。

(3) デンドライト形態の変化が流動性に及ぼす影響を動水半径を用いることにより定量的に評価することができる。デンドライトが細長くなり、ネットワークが複雑になるほど、動水半径は小さくなる。みかけの透過率は動水半径の 2.5 乗に比例して増加する。また、デンドライト間流動が生じる動水半径は、 $6 \times 10^{-5} \text{ m}$ から $2 \times 10^{-5} \text{ m}$ の範囲である。

文 献

- (1) 中野耕作, 鈴木健司, 雄谷重夫: 鋳物, **45**(1973), 954.
- (2) 雄谷重夫, 戸田善久: 鋳物, **51**(1979), 709.
- (3) T.S.Piwonka and M.C.Flemings: Trans. Met. Soc. AIME, **236**(1966), 1157.
- (4) D.Apelian, M.C.Flemings and R.Mehrabian: Met. Trans., **5**(1974), 2533.
- (5) N.Streat and F.Weinberg: Met. Trans. B, **7B**(1976), 417.
- (6) K.M.Fisher and J.D.Hunt: Int.Conf.Solidification, **1977**(1979), 325.
- (7) 高橋忠義, 工藤昌行, 吉年慶一: 日本金属学会誌, **43**(1979), 1086.
- (8) 高橋忠義, 工藤昌行, 永井慎一: 鉄と鋼, **68**(1982), 623.
- (9) K.Murakami, A.Shiraishi and T.Okamoto: Acta Met., **31**(1983), 1417.
- (10) K.Murakami, A.Shiraishi and T.Okamoto: Acta Met., **32**(1984), 1423.

-
- (11) K.Murakami and T.Okamoto : Acta Met., **32** (1984), 1741.
- (12) 雄谷重夫, 清水英哉 : 鋳物, **38** (1966), 1, 1.
- (13) 中野耕作, 雄谷重夫 : 鋳物, **46** (1974), 988.
- (14) 雄谷重夫, 山根泰夫, 鞘師 守, 篠塚脩平 : 鋳物, **51** (1979), 485.
- (15) 雄谷重夫, 鞘師 守 : 日本金属学会誌, **44** (1980), 989.
- (16) 雄谷重夫, 鞘師 守, 福原由雄 : 日本金属学会誌, **44** (1980), 998.
- (17) 雄谷重夫, 鞘師 守, 神戸洋史, 保坂健一郎 : 鋳物, **52** (1980), 107.
- (18) 川合保治, 穴吹 貢 : 日本金属学会誌, **37** (1973), 664.
- (19) P.C.Carman : J.Soc. Chem. Ind., **57** (1938), 225.
- (20) P.C.Carman : J.Soc. Chem. Ind., **58** (1939), 1.
-