固体間隙における Al-Cu 合金薄膜の一方方向凝固

森 信幸 北岡岳史[†]
宮原広郁 大城桂作

九州大学工学部材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 9 (1996), pp. 863-869

Unidirectional Solidification of Al-Cu Alloy Films between Solid Plates

Nobuyuki Mori, Takeshi Kitaoka[†],
Hirofumi Miyahara and Keisaku Ogi

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka

To clarify the solidification mechanism of thin alloy films between solid plates, the effects of the film thickness and the growth conditions on the unidirectional solidification structures of Al-Cu alloys were studied. The primary arm spacings of the thin film specimens, whose thicknesses were less than or equal to the secondary arm spacings, were twice or three times larger than those of bulk Al-15%Cu specimens. This phenomena were interpreted through the quantitative estimation of the influence of solid plates on the solute diffusion process in the liquid near dendrite tips. Two diffusion models were proposed, and the calculated ratios (D_h/D_1) of the primary arm spacing D_h of the film and D_1 of the bulk specimen were: (1) Columnar diffusion layer model: $(D_h/D_1) = \{(4\pi/3)/(2h/D_1)\}^{1/2}$, (2) Hemispherical diffusion layer model: $(D_h/D_1) = \{(1/(2h/D_1))\}^{1/3}$. The intermediate value of the above models showed good agreement with the experimental ratios (d_h/d_1) of the film d_h and the bulk d_1 .

(Received March 27, 1996)

Keywords: aluminum-copper, solidification, film, primary arm, arm spacing, dendrite arm spacing, solid plate, dendrite, unidirectional solidification

I. 緒 言

金属基複合材料中の強化繊維や分散粒子あるいは板等の間の狭い隙間におけるマトリックス金属の凝固や、薄板の一方方向凝固、あるいは薄肉鋳物、細線、リボン等の凝固においては、特殊な冷却条件、物理的に制限された空間や固体との相互作用下での凝固になるため、合金元素の拡散や融液の流動および固液界面形態などが通常のパルク金属の場合とは異なると考えられ、形成される凝固組織も影響を受けると思われるが、このような特殊な状況下での凝固組織の研究は少ない。本研究では、非常に狭い固体間隙での凝固をシミュレーションする方法として、明瞭な初晶デンドライト組織を形成して組織の定量的測定が容易な Al-Cu 合金を用い、平行な黒鉛平板の間隙で Al-Cu 合金を一方方向凝固させ薄膜状試料を得た。この方法には、パルク試料と薄膜試料を同一条件で同時に定常凝固させ得る特長がある。得られた薄膜状合金の凝固組織に及ぼす凝固条件および間隙の大きさの影響について詳細に調査し、その生成機構について考察した。

II. 実験方法

狭い固体間隙における薄膜状試料を得るため、Fig. 1(a)に示す水平一方方向凝固装置により、平行な黒鉛平板の間隙において Al-Cu 合金を一方方向凝固させた。このとき、薄膜状試料とパルク状試料の凝固組織を同一条件で比較するため、Fig. 1(b)のように種々の黒鉛板間隙を設定することにより同時にこれらを作成した。このため、図(a)に示す黒鉛ルツボ(B)内に、図(b)のように Al-Cu 合金の板状試料(A)と黒鉛板(I)を交互に重ねて組み込んだ。この黒鉛ルツボをニクロム線加熱による黒鉛炉(G)内に設置した後、Ar ガスを 0.41/min で流しながら炉温を約820°Cまで上昇させた。Al-15%Cu の液相線より約200°C高温にしたのは、水冷銅板をセットしたときに炉温が150°C程度急激に下がるためである。試料が溶解した後、熱電対を入れた保護管により試料上の黒鉛板を押し下げて、図(b)の状態から図(c)の状態の各板状試料の厚さになるまで平行に押しつぶした。これにより、図(c)中の矢印 AP の部分に薄膜状試料(厚さ 12~160 μm)ができ、他には厚さ 2, 9 および 20 mm の薄板状パルク試料(A部)ができる。その後、水冷銅板(図(a)の C)をセットし、温度制御装置により 4°C/min、および 10°C/min の一定冷却速度で水平一方方向凝固させた。試料の凝固冷却条件は

[†] 九州大学大学院生、現在：トヨタ自動車㈱(Graduate Student, Kyushu University, Fukuoka. Present address: Toyota Motor Co., Ltd., Toyota)

Fig. 1 (a) Schematic figure of experimental apparatus. (b) Assembly of specimen (A) and graphite plates (I) in the graphite crucible before melting. (c) Film (AP) and bulk specimen (A) after melting and solidification.

チル面から 4, 14, 30, 40 mm の位置の K 熱電対 (E) により測定し、液相線温度と共晶温度間の平均冷却速度 (V_C)、凝固界面近傍の温度勾配 (G)、および凝固界面の進行速度すなわち凝固速度 (R) を求めた。凝固試料の初晶デンドライトアーム間隔および結晶方位を光学顕微鏡と X 線回折法により調査した。なお、バルク試料の凝固組織については、垂直一方向凝固させた試料のアーム間隔も測定して従来の文献値と比較しその測定値を検討した。

III. 実験結果および考察

1. Al-Cu 合金のバルク試料と薄膜試料における 1 次アーム間隔

Fig. 2(a), (b) に、9 mm の固体間隙で水平一方向凝固させた薄板状のバルク試料の凝固組織を示す。図(a)は凝固方向に平行、図(b)は垂直な断面の組織である。Fig. 2(c), (d) に、同一条件で作成した厚さ約 80 μm の薄膜試料の組織を示す。図(c)は凝固方向に平行、図(d)は垂直な断面の組織である。バルク試料のデンドライト 1 次アームスペーシング (d_1) が約 500 μm に対して薄膜試料の d_1 はその 2 倍程度ある。

一方向凝固試料の組織写真より 1 次アームスペーシング (d_1) を測定した結果を、凝固条件および試料組成との関係として Fig. 3 に示した。試料厚さ: $h(\mu\text{m})$ を記した薄膜試料 (◆) 以外はバルク試料である。バルク試料では、水平凝固試料 (■) に加えて垂直凝固試料 (□) も示したが、いずれの場合もほとんど差がなく、 d_1 は $C_0^{1/4}/(R^{1/4}G^{1/2})$ にほぼ比例して

Fig. 2 Dendrite structures of a bulk specimen ((a), (b)), and a thin film specimen ((c), (d)). (a) and (c) are longitudinal sections. (b) and (d) are the cross sections.

Fig. 3 Relation between primary arm spacing $d_1(\mu\text{m})$ and $C_0^{1/4}R^{-1/4}G^{-1/2}$ for Al-15%Cu alloys. $C_0(\text{mass}\%)$ is sample composition, $R(\text{cm/s})$ is growth rate, $G(\text{K/cm})$ is temperature gradient.

増加しており、 $d_1(\mu\text{m})$ は図の実線のように次式で表される。

$$d_1 = 263 C_0^{1/4} / (R^{1/4} G^{1/2}) \quad (1)$$

ここに、 C_0 : 合金組成 (mass%), R : 凝固速度 (cm/s), G : 温度勾配 (K/cm) である。ただし、 d_1 の単位は μm である。

このような合金のデンドライト 1 次アームスペーシング (d_1) に関する理論式としては、次の Hunt⁽¹⁾ の式がある。

$$d_1 = A_0 C_0^{1/4} / (R^{1/4} G^{1/2}) \quad (2)$$

ここに、 $A_0 = 2.83 \{m(k-1)D\Gamma\}^{1/4}$ であり、 m : 液相線勾配、 k : 分配係数、 D : 液相拡散係数、 Γ : Gibbs Thomson 係数

($=\sigma/\Delta S$, σ : 固液界面エネルギー, ΔS : 単位体積当りの熔融エントロピー)である。

同様に、 d_1 に関する Kurz と Fisher⁽²⁾ の理論では、 R が比較的大きく ($R > GD/k\Delta T_0$)、デンドライト組織になる場合、 d_1 は次式で表される。

$$d_1 = 4.3(\Delta T_0 D \Gamma / k)^{1/4} R^{-1/4} G^{-1/2} \quad (3)$$

ここに、 ΔT_0 : 合金の凝固温度範囲 ($=T_L - T_s$) である。

ここで、上記の ΔT_0 は、 $\Delta T_0 = T_L - T_s = mC_0(k-1)/k$ であり合金組成 (C_0) の関数であるので、これを考慮すればこの式は前記の Hunt の式と同様の次式となる。

$$d_1 = AC_0^{1/4} / (R^{1/4} G^{1/2}) \quad (4)$$

ここに、 $A = 4.3(m(k-1)D\Gamma/k^2)^{1/4}$ である。

以上の式 (4) あるいは式 (2) において、組成範囲を限定すれば A あるいは A_0 はほぼ定数となるため、いずれの場合も d_1 は $C_0^{1/4} / (R^{1/4} G^{1/2})$ に比例することになる。Fig. 3 および式 (1) に示したようにバルク試料では d_1 は $C_0^{1/4} / (R^{1/4} G^{1/2})$ に比例して増加し、ほぼこれらの式が成立する。ただし、係数項は実験値より求めた値である。

さらに、Fig. 3 には Trivedi の理論⁽³⁾⁽⁴⁾ による Al-15%Cu 合金の d_1 の計算値 (後述の式 (19) 参照) を温度勾配 (G) 別に破線で示したが、 $G=1 \sim 100$ (K/cm) の範囲のデンドライトでは G による差は小さく、ほぼ実験値 (G =約 15~25 K/cm) に近い結果が得られている。したがって合金の物性値等からかなり定量的な予測もできることを示しているが、デンドライト先端近傍以外での詳細な議論は不足しており、物理的な内容について更に研究の余地がある。なお、 $G=100$ (K/cm) の場合、横軸が 1.5~2 以上での値の偏奇はデンドライトからセルへの遷移によるものであり、デンドライト組織であればほぼ直線に近い。

一方、種々の厚さの合金を水平一方方向凝固させた試料のうちで、厚さが約 200 μm 以下の薄膜試料における d_1 の測定結果も上図中に示した。これらの薄膜試料において、薄膜厚さ (h) が 2 次アーム間隔 ($d_2=40 \sim 70 \mu\text{m}$) 程度以下の試料では、 d_1 値が上記のバルク試料の値に比べて 2~3 倍のかなり高い値を示している。

これらの薄膜試料における初晶デンドライトの成長方位を

Fig. 4 Crystallographic orientation of a dendrite in a thin film specimen H1 (32 μm). (a) Microstructure, (b) Orientation.

Fig. 5 Crystallographic orientation of a dendrite in a thin film specimen H2 (12 μm). (a) Microstructure, (b) Orientation.

Table 1 Angles between thin plate directions(x-axis: growth direction, y and z-axis: normal direction) and [100], [010], [001] directions.

Specimen	Axis	[100]	[010]	[001]
H1(32 μm)	x	21°	84°	-70°
	y	73°	68°	28°
	z	78°	-22°	72°
H2(12 μm)	x	4°	-86°	90°
	y	85°	68°	88°
	z	90°	-86°	4°
H3(34 μm)	x	13°	80°	-82°
	y	76°	-28°	66°
	z	86°	64°	26°

明らかにするため、次に、X線回折法によりデンドライトの結晶方位を調査した。その結果を Fig. 4, 5 に示す。同図(a)は薄膜組織写真、図(b)はデンドライトの成長方位を示したものであり、膜厚は Fig. 4 の試料 H1 が 32 μm 、Fig. 5 の H2 が 12 μm である。これらの試料および膜厚が 34 μm の試料 H3 について、[100], [010], [001] 方向と x, y, z 軸がなす角度の測定結果を Table 1 に示す。これから、試料 H2 における[100]方向はほぼ凝固方向であり[001]方向は薄膜面に垂直に近い。H1 および H3 の場合は、[100]方向は凝固方向から約10~20度程度傾いているが、いずれも比較的傾角は小さい。このことは、薄膜にすることにより垂直方向に制約を受けるため、薄膜内に優先成長方位を持つデンドライトが優先成長しやすいためと考えられる。さらにこれから、デンドライトの成長方位が薄膜とはほぼ平行でアーム間隔測定上の幾何学的な問題の少ないこれらのデンドライト組織において、1次アーム間隔(d_1)が通常バルク試料の場合より大きいことが確認された。

以上のように、 d_1 についてバルク試料の組織では従来の理論式がほぼ成り立っているが、薄膜試料の組織ではより大きい値になっており、両者で凝固形態が明らかに異なっている。そこで、この現象について以下に考察した。

2. 薄膜試料における1次アーム間隔の粗大化機構について

バルク試料および薄膜試料におけるデンドライト組織の成長モデルの模式図を Fig. 6 に示す。バルク試料では、成長中の円柱状デンドライト先端近傍における拡散場を図(a)のように円対称状として、界面で固相と平衡する液相濃度を C_L^* 、母液の液相濃度を C_0 (合金組成) として、その間の溶質分布(C_L)を図(b)のように直線近似すれば、 C_0 との差 $\Delta C_{LC} \equiv C_L - C_0$ は次式で与えられる。ただし、 $\Delta C_L^* = C_L^* - C_0$ である。

$$\Delta C_{LC} \equiv C_L - C_0 = \Delta C_L^* (r - r_c) / (r_t - r_c) \quad (5)$$

このとき、デンドライト先端近傍の溶質拡散層において、横のデンドライトとの間に存在する円柱状拡散層、あるいは先端を含む半球状拡散層を考えると、濃度 C_0 以上の全溶質量

Fig. 6 (a) Schematic drawing of diffusion layers near dendrite tips in the bulk liquid. (b) Comparison of the diffusion layers in the thin film and the bulk liquid.

ΔM_C はそれぞれ次式で与えられる。

(a) 円柱状拡散層：

$$\Delta M_C = \int_{r_c}^{r_t} \Delta C_{LC} \cdot 2\pi r \, dr$$

$$= \pi \Delta C_L^* (r_c - r_t) (r_c + 2r_t) / 3 \quad (6)$$

ここで、 $r_t \ll r_c$ より $r_t \approx 0$ と仮定すれば、

$$\Delta M_C = \pi \Delta C_L^* r_c^2 / 3 \quad (6')$$

(b) 半球状拡散層：

$$\Delta M_C = \int_{r_c}^{r_t} \Delta C_{LC} \cdot 2\pi r^2 \, dr$$

$$= \pi \Delta C_L^* \cdot (r_c - r_t) \cdot (r_c^2 + 2r_c r_t + 3r_t^2) / 6 \quad (7)$$

ここで、 $r_t \ll r_c$ より $r_t \approx 0$ と仮定すれば、

$$\Delta M_C \approx \pi \Delta C_L^* r_c^3 / 6 \quad (7')$$

次に、本実験の成長では、薄膜試料では厚さ(h)が非常に薄いため拡散は図(b)のように平板状に制限される。この場合のデンドライト界面での平衡液相濃度を C_L^{**} とすれば、前と同様にして ΔC_{Lh} および ΔM_h が以下の式で与えられる。ただし、 $\Delta C_L^{**} = C_L^{**} - C_0$ である。

$$\Delta C_{Lh} = \Delta C_L^{**} (r - r_h) / (r_t - r_h) \quad (8)$$

(a) 円柱状拡散層：

$$\Delta M_h = 2 \int_{r_h}^{r_t} \Delta C_{Lh} h \, dr$$

$$= (r_h - r_t) \Delta C_L^{**} h$$

ここで、溶質分布を直線的とし、かつ凝固速度はバルクと薄膜で等しい(同一鋳型内での同時定常凝固)ので溶質分布の勾配も等しいと仮定し、近似的に $\Delta C_L^{**} / \Delta C_L^* = r_h / r_c$ とおけば、

$$\Delta M_h = h \cdot \Delta C_L^* \cdot (r_h^2 - r_t \cdot r_h) / r_c \quad (9)$$

さらに、 $r_t \ll r_h$ より、 $r_t \approx 0$ とすれば、

$$\Delta M_h = h \cdot \Delta C_L^* \cdot r_h^2 / r_c \quad (9')$$

(b) 半球状拡散層：

$$\Delta M_h = (1/2) \int_{r_h}^{r_t} \Delta C_{Lh} h \cdot 2\pi r \, dr$$

$$= \pi h \Delta C_L^{**} \cdot (r_h - r_t) (r_h + 2r_t) / 6$$

ここで、近似的に $\Delta C_L^{**} / \Delta C_L^* = r_h / r_c$ とおけば、

$$\Delta M_h = \pi h \Delta C_L^* \cdot (r_h - r_t) (r_h + 2r_t) (r_h / r_c) / 6 \quad (10)$$

さらに, $r_i \ll r_h$ より, $r_i \doteq 0$ とすれば,

$$\Delta M_h \doteq \pi h \Delta C_L^* \cdot r_h^3 / 6r_c \quad (10')$$

バルク試料と薄膜試料のデンドライトの成長速度が等しく, その先端の拡散層における溶質量 ΔM_C と ΔM_h が等しいとすると, 以下の式が導かれる. なおここで, $\Delta M_C = \Delta M_h$ と仮定した根拠は, 本実験における h の大きさ (約 20 ~ 80 μm) が, デンドライト先端に近い位置での 2 次アーム間隔 d_2 のオーダー (後述の Fig. 10 より $\theta_f =$ 数 s ~ 10 s, つまり先端から数百 μm 程度で $d_2 =$ 約 20 ~ 30 μm , ほぼ凝固完了時に約 60 ~ 80 μm) であり, デンドライト先端半径 r (: 後述式 (17) とペクレ数の定義により, $R = 10^{-2}$ cm/s 程度の条件で Al-15%Cu 合金では約 1 ~ 2 μm と推算される) よりは大い条件のため, デンドライト先端近傍ではバルクの場合と同様に十分 3 次元的な成長が行われていると考えられることにある. その拡散場の両側が板で遮られている場合にはそこに流れるべき溶質流が解放端側へそっくり流れると仮定すれば $\Delta M_C = \Delta M_h$ である. ただし, r_h : 薄膜での拡散が C_0 になるまでの距離, r_c : バルクでの C_0 になるまでの距離, r_i : デンドライト 1 次アームの半径である.

(a) 円柱状拡散層:

$$\begin{aligned} (r_h/r_c) &= 1/2[(r_i/r_c) + \{(r_i/r_c)^2 + (4\pi/3)\{1 - (r_i/r_c)\} \\ &\quad \times \{(r_c/h) + 2(r_i/h)\}\}^{1/2}] \\ &\doteq \{(\pi/3)(r_c/h)\}^{1/2} \end{aligned} \quad (11)$$

薄膜およびバルク試料の 1 次アーム間隔を D_h および D_1 とし, これらが溶質拡散層幅 $2r_h$ および $2r_c$ に等しいとすれば: $D_h = 2r_h$, $D_1 = 2r_c$ より,

$$(D_h/D_1) \doteq \{(\pi/3)/(2h/D_1)\}^{1/2} \quad (11')$$

(b) 半球状拡散層:

$$(r_h/r_c) \doteq (r_c/h)^{1/3} \quad (12)$$

上記と同様に $D_h = 2r_h$, $D_1 = 2r_c$ とおけば,

$$(D_h/D_1) \doteq 1/(2h/D_1)^{1/3} \quad (12')$$

この式の左辺の, 薄膜とバルク試料の 1 次アーム間隔の比 (D_h/D_1) は, 薄膜厚さ h と $D_1/2$ の比 $(2h/D_1)$ の関数である. この式による計算値を Fig. 7 に示した. 一方, 実験で求めたバルク試料のデンドライト 1 次アーム間隔 d_1 と薄膜試料における 1 次アームスベージング d_h との比 (d_h/d_1) を試料厚さ h と $d_1/2$ の比 $(2h/d_1)$ の関数として図中に ■ 印で示した. これから, 薄膜状試料の 1 次アーム間隔 d_h とバルク試料の d_1 の比の実験値 (d_h/d_1) は, 上のモデル (a) および (b) による計算値 (D_h/D_1) を示す実線 (a) および破線 (b) の中間値に近い.

次に, 以上の理論式は無次元数によって表されており, C_L^* , C_L^{**} や r_h , r_c 等の絶対値については不明である. そこでこれらについて推定するため, デンドライト成長に関する前述の Kurz と Fisher⁽²⁾ の理論, および Trivedi⁽³⁾⁽⁴⁾ の理論を基に検討した.

Kurz と Fisher⁽²⁾ は, デンドライトの先端形状を半球状として拡散層における溶質過飽和度 $\Omega \equiv (C_L^* - C_0)/C_L^*(1-k)$ が近似的にペクレ数 $P \equiv rR/2D$ に等しい ($\Omega = P$) とし, 固液界

Fig. 7 Comparison of the calculated results of (D_h/D_1) and the experimental results of (d_h/d_1) .

Fig. 8 Relation between effective distribution coefficient ke and solidification rate R (cm/s).

面の安定性に関する M-S 理論⁽⁵⁾や L-M 理論⁽⁶⁾を用いて, デンドライト先端の半径 r と凝固条件, 溶質濃度等との関係を求めた.

$$(C_L^* - C_0)/C_L^*(1-k) = Rr/2D \quad (13)$$

$$R = 2D(Gr^2 + 4\pi^2\Gamma)/\{(r^3G - 2r^2C_0m + 4\pi^2\Gamma r)(1-k)\} \quad (14)$$

デンドライト凝固は条件 $R > GD/\Delta T_0k$ で起こり, その先端半径 r は次式で与えられる.

$$r = 2\pi(D\Gamma/Rk\Delta T_0)^{1/2} \quad (15)$$

以上の式より, デンドライト先端の融液濃度 C_L^* は,

$$C_L^* = C_0/\{1 - \pi(1-k)(R\Gamma/Dk\Delta T_0)^{1/2}\} \quad (16)$$

これから, 本実験の $C_0 = 15\%$ Cu の場合について, 凝固速度 R (cm/s) と実効分配係数 $ke (= C_S/C_0 = kC_L^*/C_0)$ の関係を Fig. 8 に温度勾配 G 別に破線で示した. ただし, $m = -2.54 - 0.03C_0$, $k = 0.138 + 0.001C_0$, $D = 3 \times 10^{-5}$ (cm²/s), $\Gamma = 1 \times 10^{-5}$ (K·cm) とした⁽²⁾⁽⁷⁾.

一方, Trivedi⁽³⁾⁽⁴⁾ は, より実際に近い回転放物体の先端をもつデンドライトの成長を Ivantsov 関数 (ϕ) を用いて解析した. この Trivedi の理論によれば, 以下に示す式 (17) でまずペクレ数 $P (= rR/2D)$ と凝固速度 R の関係を求め, 次の

で式(18)で C_L^* を求めて ke を計算することができる。この方法による ke 値を温度勾配 G 別に Fig. 8 中に実線で示したが、これは Kurz と Fisher⁽²⁾らの結果より実験値に近い。なお、実測値の近傍では温度勾配による ke 値の相違はほとんどない。

$$A_a[1-F_2(P)]L/P^2-1/[1-\phi(1-k)]+G_g[1-F_1(P)]/2=0 \quad (17)$$

$$C_L^*=C_0(G_g/2+A_aL/P^2) \quad (18)$$

ここに、 $A_a=\sigma R/(2kD\Delta T_0)$ 、 $G_g=2GD/(kR\Delta T_0)$ 、 ϕ は Ivantsov 関数で $\phi=P \exp(P)E_1(P)$ 、 $E_1(P)=\int_P^\infty [\exp(-z)/z]dz$ であり、さらに、 $F_2(P)=(2/L)[\phi(1-k)/\{1-\phi(1-k)\}][1+P-P/\phi]$ 、 $F_1(P)=[\phi(1-k)/\{1-\phi(1-k)\}]N_g(P)$ 、 $N_g(P)=(1-\phi)/(\phi-P+P\phi)-(1/\phi)$ 、 $L=(I+1)(I+2)/2$ 、 $I=3\sim 6$ である⁽³⁾⁽⁴⁾。

また、ここで前述の 1 次アーム間隔 d_1 については、 $r=2DP/R$ によりデンドライト先端半径 r を求め、次式により R 、 G および組成 C_0 の関数として d_1 を求めた⁽³⁾⁽⁴⁾。

$$d_1=\sqrt{rk\Delta T_0 A_a/G} \quad (19)$$

ここに、 $A_a=4\sqrt{2}\sigma RL/(2kD\Delta T_0 P^2)$ 、 $\Delta T_0=mC_0(k-1)/k$ である。

さらに、Kurz らは、前述の解析⁽²⁾に改良を加えて回転放物物体先端による Ivantsov 関数を用いた解析法を示した⁽⁸⁾。この方法での解析結果は、温度勾配 G が小さい場合および G の影響のない R の大きい領域では上記の Trivedi の結果(実線)とはほぼ一致する結果を得た(図省略)。さらに、薄膜の場合は膜厚がデンドライト先端半径に近くなると溶質拡散場が 2 次元的になると予想されるので、上記の回転放物物体先端の代わりに放物面を持つ板状デンドライトの場合について、修正 Ivantsov 関数($\phi'=\sqrt{\pi P} \cdot \exp(P)\{1-\text{erf}(\sqrt{P})\}$)⁽⁸⁾を用いて解析した結果、図の一点鎖線が得られた。したがって、これからも前述のような薄膜の凝固先端での融液濃度の上昇が予測される。

図中に示したバルク試料での実測値(●印等)は、以上の計算結果に比較的近い。一方、薄膜試料ではアームの軸芯部の特定が難しいため先端での分析値が未だ得られていない。また、上記の実測値は分析の難しい急冷試料のデンドライト先端部での測定結果であり、計算値より少し高めでバラツキもあるため、薄膜試料での分析値とともにより正確な値を求めることが今後の課題である。

ところで、薄膜試料のデンドライト 1 次アーム間隔(d_1)が大きくなる原因の一つとして、Curreri ら⁽⁹⁾は、航空機による放物線飛行を用いた Al-Cu 合金を含む種々の合金の凝固実験により、低重力(約 0.01G)下では d_1 が大きくなることを見出したとの報告を行っている。この原因として低重力下では融液の自然対流速度が小さくなるため、デンドライト 1 次アーム間の溶質分布が流動のある場合とは異なり d_1 が少し大きくなると報告している。本実験の薄膜試料においても、通常のバルク試料の場合と比べて試料高さが著しく小さ

いことから自然対流はほとんど生じないことが考えられるため⁽¹⁰⁾、上記と同様の影響も考えられる。しかしながら、本実験では前述の Fig. 3 の結果のように、対流のほとんどないと考えられる垂直凝固試料と高さに応じた対流の生じる水平凝固試料とで、測定されたバルク試料の d_1 にほとんど差がないことから、対流の影響はあっても非常に小さいものであるか、あるいは非常に強い対流ではないためか、バルク試料の自然対流の影響はほとんどないと言える結果が得られている。

したがって、1 次アーム粗大化の原因としては、上記のような固体平板による幾何学的な溶質拡散の制限による効果が大きいと考えられる。

3. デンドライト 2 次アーム間隔

Fig. 9 に Al-15%Cu 合金のバルク試料の凝固完了後の 2 次アームスเปージング(d_2)と固液共存域での平均冷却速度(V_C)の関係を示す。いずれの V_C の場合も、 d_2 は V_C が増加するにつれて両対数図上で直線的に減少しており、次式で表されて従来の研究結果⁽¹¹⁾ともほぼ一致した。

$$d_2=24.3V_C^{0.40} \quad (20)$$

この d_2 の V_C 依存性は、Kattamis ら⁽¹²⁾のデンドライトアーム粗大化理論に近い。

次に、バルク試料と薄膜試料の 2 次アームスเปージング(d_2)の相違について調査するため、凝固途中で急冷した試料の d_2 とその位置での凝固時間(θ_f)を測定した結果を Fig. 10 に示す。図中で、バルク試料の d_2 を□、△、○および◇印で示し、薄膜試料の場合を■および▲印で示した。いずれの条件でも凝固中の d_2 は θ_f が大きいほど両対数図上で直線的に大きくなっており、冷却速度が小さいほど同じ θ_f でも d_2 は大きい。図の実線 a および b は凝固中の d_2 と θ_f との関係を示して冷却速度別に示しており、それぞれの d_2 は次式で表された。

$$V_C=5(\text{K/s}): d_2=18.9\theta_f^{0.22} \quad (21)$$

$$V_C=12.5(\text{K/s}): d_2=16.4\theta_f^{0.21} \quad (22)$$

Fig. 9 Secondary arm spacing d_2 (μm) vs cooling rate V_C (K/s).

Fig. 10 Secondary arm spacing d_2 (μm) vs local solidification time θ_f (s).

薄膜試料の d_2 (■, ▲) は測定値のバラツキを考慮すればバルク試料との差はほとんどないと言え、1 次アームにみられたような相違は認められない。なお、破線 c は凝固完了試料の場合を示しており、 $d_2 = 4.8\theta_f^{0.4}$ で表された。また、薄膜試料で測定した 3 次アームスペーシング (d_3 , +印) は d_2 とほとんど同じであり、3 次アームも 2 次アームと類似条件で凝固したと考えられる。

IV. 結 言

固体間隙における凝固組織の形成機構を調査するため、種々の間隙を有する黒鉛平板間において Al-Cu 合金を水平一方方向凝固させ、得られた薄膜状試料の凝固組織に及ぼす間隙厚さと凝固条件の影響を調査した。

(1) 一方方向凝固させた Al-15%Cu 合金のバルク試料におけるデンドライト 1 次アームスペーシング (d_1) は、試料組成と凝固条件 (凝固速度 R と温度勾配 G , あるいは冷却速度 V_c) の関数として、 d_1 に関する従来からの理論式で整理できた。

(2) 黒鉛平板間隙で一方方向凝固させた Al-15%Cu 合金の薄膜試料では、2 次アーム間隔程度以下の間隙のとき、1 次

アームスペーシング (d_1) は同一条件で凝固したバルク試料の d_1 の 2~3 倍程度大きくなった。この現象は、デンドライト先端部の溶質拡散層における液相拡散の幾何学的制限効果を考慮したモデルにより説明可能であった。

(3) 薄膜試料の初晶デンドライトの成長方位を背面反射ラウエ法により調査した結果、薄膜試料では方位が薄膜面と平行に近いデンドライトが多く、さらにアーム間隔測定上の幾何学的問題の少ないこれらのデンドライトにおいて d_1 が通常のバルク試料より大きいことを確認した。

(4) 薄膜試料の 2 次アームでは、バルク組織に比べてアームが長く伸びさらに 3 次アームが伸びるという形態上の違いはあったが、2 次アーム間隔 (d_2) のバルク試料で得られた 2 次アーム間隔との相違はほとんどみられなかった。

終わりに、試料の EPMA 分析は九州大学工学部 IMA 実験室の EPMA 装置を利用したことを付記します。また、実験の遂行にあたってご協力頂いた学生の荒牧則親氏 (現: 日本鋼管㈱) に深く感謝します。

文 献

- (1) J. D. Hunt: *Paper in Sheffield Int. Conference on Solidification and Casting of Metals*, Sheffield, 1977, The Metals Society, London, (1979), 3.
- (2) W. Kurz and D. J. Fisher: *Acta metall.* **29**(1981), 11.
- (3) R. Trivedi: *J. Crystal Growth*, **49**(1980), 219.
- (4) R. Trivedi: *Metall. Trans. A*, **15A**(1984), 977.
- (5) W. W. Mullins and R. F. Sekerka: *J. Appl. Phys.*, **35**(1964), 444.
- (6) J. S. Langer and H. Muller-Krumbhaar: *J. Cryst. Growth*, **42**(1977), 11.
- (7) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, (2nd ed.), McGraw-Hill Book Company Inc., (1958), 84.
- (8) W. Kurz and D. J. Fisher: *"Fundamentals of Solidification"*, 3rd Ed., Trans. Tech. Pub., Switzerland, (1989), p. 238, 247.
- (9) P. A. Curreri, J. E. Lee and D. M. Stefanescu: *Met. Trans. A*, **19A**(1988), 2671.
- (10) G. S. Cole: *Trans. Met. Soc. AIME*, **239**(1967), 1287.
- (11) 森 信幸, 大城桂作, 松田公扶: *日本金属学会誌*, **40**(1976), 1276.
- (12) T. Z. Kattamis, J. C. Coughlin and M. C. Flemings: *Trans. Met. Soc. AIME*, **239**(1967), 1504.