T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

# 論文 / 著書情報
# Article / Book Information

| | |
|---|---|
| 題目(和文) | アルミニウム基合金および銅基合金の偏晶凝固に関する研究 |
| Title(English) | |
| 著者(和文) | 熊井真次 |
| Author(English) | SHINJI KUMAI |
| 出典(和文) | 学位:工学博士,<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第1609号,<br>授与年月日:1985年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員: |
| Citation(English) | Degree:Doctor of Engineering,<br>Conferring organization: ,<br>Report number:甲第1609号,<br>Conferred date:1985/3/26,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner: |
| 学位種別(和文) | 博士論文 |
| Type(English) | Doctoral Thesis |

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

B-25

# アルミニウム基合金および銅基合金の偏晶凝固に関する研究

東京工業大学　理工学研究科
金属工学専攻

熊井真次

# 目　　次


第1章　緒　論　1

第2章　自由凝固したAl-In合金および
Cu-Pb合金の偏晶凝固

2.1　はじめに　9

2.2　実験方法　11

2.2.1　Al-In合金の溶解と凝固　11
2.2.1.1　合金の溶製　11
2.2.1.2　空冷凝固と中断焼入れ　11
2.2.1.3　炉冷凝固と中断焼入れ　12
2.2.1.4　組織観察　12

2.2.2　Cu-Pb合金の溶解と凝固　13
2.2.2.1　合金の溶製　13
2.2.2.2　自由凝固と中断焼入れ　13
2.2.2.3　組織観察　14

2.3　結果および考察　14

2.3.1　Al-In合金の偏晶凝固　14
2.3.1.1　偏晶凝固組織の形成過程　14

2.3.1.2 過偏晶組成合金の偏晶凝固 17
2.3.1.3 亜偏晶組成合金の偏晶凝固 20
2.3.1.4 水中急冷凝固した合金の偏晶凝固組織 22

2.3.2 Cu-Pb合金の偏晶凝固 25
2.3.2.1 偏晶凝固組織の形成過程 25
2.3.2.2 亜偏晶組成合金の偏晶凝固 28
2.3.2.3 球状偏晶セルと既存の$L_2$相との接触 29

2.4 小括 31

第3章 一方向凝固したAl-In合金の偏晶凝固組織とその形成機構

3.1 はじめに 32

3.2 実験方法 33

3.2.1 一方向凝固ならびに成長途中での急冷 33
3.2.2 組織観察 36
3.2.3 In濃度の測定 36
3.2.4 熱処理 37

3.3 結果および考察 38

3.3.1 Al-In合金の一方向凝固組織に及ぼす凝固条件の影響 38

3.3.1.1 一方向凝固組織に及ぼす凝固速度の影響 38
3.3.1.2 規則的な偏晶複合組織の形成に及ぼす温度勾配の影響 43
3.3.1.3 粒子状配列組織と規則的な複合組織の崩壊 43
3.3.1.4 凝固組織と（温度勾配／凝固速度）との関係 48

3.3.2 Al-In合金における偏晶凝固組織の形成過程 49
3.3.2.1 繊維状複合組織の形成過程 49
3.3.2.2 粒子状複合組織の形成過程 54
3.3.2.3 平滑な凝固界面の崩壊に伴う$L_2$相粒子の分布挙動の変化 58
3.3.2.4 $L_2$相繊維の組織不安定性に伴う粒子状配列組織の形成 63
3.3.2.5 $L_2$相繊維の形状変化の機構 66

3.3.3 Al-In合金の偏晶凝固組織の形成機構 70

3.4 小括 72

第4章 アルミニウム基偏晶合金の凝固機構

4.1 はじめに 74

4.2 実験方法 77

4.2.1 合金の溶製 77
4.2.2 一方向凝固ならびに成長途中での急冷 77
4.2.3 組織観察ならびにBi濃度の測定 78

4.3 実験結果 79

4.3.1 Al-Bi、Al-PbおよびAl-Bi-Pb合金の偏晶凝固組織形態に及ぼす凝固条件の影響 79
4.3.1.1 Al-Bi合金 79
4.3.1.2 Al-Pb合金およびAl-Bi-Pb合金 84

4.3.2 Al-Bi合金の組織形態変化に及ぼす鉄の影響 87

4.4 考察 91

4.4.1 固相と2液相間の界面エネルギーバランス 91
4.4.2 Particle pushing 現象 93
4.4.3 平滑な成長界面上へのくぼみの形成挙動 94
4.4.4 アルミニウム基偏晶合金の凝固機構 96

4.5 小括 100

# 第5章　一方向凝固したCu-Pb合金の偏晶凝固組織とその形成機構


5.1　はじめに　103

5.2　実験方法　104

5.2.1　合金の溶製　104
5.2.2　一方向凝固ならびに中断焼入れ　105
5.2.3　組織観察　106
5.2.4　Pb相間隔、Pb相の径および鉛濃度の測定　107

5.3　結果および考察　108

5.3.1　Cu-Pb合金の一方向凝固組織　108
5.3.1.1　高凝固速度での偏晶複合組織の形成　108
(i)　合金組成の影響　108
(ii)　偏晶複合組織形態の凝固速度による変化　110
(iii)　不規則偏晶複合組織形成のための組成ならびに凝固速度範囲　113
5.3.1.2　低凝固速度における偏晶凝固組織　118
5.3.1.3　偏晶複合組織の熱的安定性　123

5.3.2　Cu-Pb合金における偏晶凝固組織の形成過程　125
5.3.2.1　不規則偏晶複合組織の形成過程　125
5.3.2.2　バンド状組織の形成過程と溶質の分布　129

5.3.2.3 バンド状組織形成に及ぼす温度勾配ならびに合金組成の影響 136
5.3.2.4 $L_2$相の形態と分布に及ぼす成長方向の影響 137

5.3.3 Cu-Pb合金の偏晶凝固機構 139

5.4 小括 141

第6章 Cu-Pb合金の偏晶凝固組織形態に及ぼす第三元素の影響

6.1 はじめに 144

6.2 実験方法 145

6.2.1 合金の溶製 145
6.2.1.1 Cu-Pb-Al合金 145
6.2.1.2 Cu-Pb-X合金 147

6.2.2 熱分析および濃度分析 147

6.3 結果および考察 155

6.3.1 Cu-Pb合金の偏晶凝固組織形態に及ぼすAlの影響 155
6.3.1.1 Al添加による偏晶点の変化 155
6.3.1.2 自由凝固したCu-Pb合金の偏晶凝固

組織形態に及ぼすAlの影響 156
6.3.1.3 Cu-Pb合金の一方向凝固組織形態に及ぼすAlの影響 156
(i) 0.5 mass% Al添加によるバンド状組織の消失 156
(ii) Al添加による偏晶凝固組織形態の変化 159
6.3.1.4 Cu-14 mass% Pb-4 mass% Al偏晶合金の一方向凝固組織 162
(i) 繊維状複合組織に及ぼす凝固速度の影響 162
(ii) $L_2$相繊維の球状化 165

6.3.2 Cu-Pb合金の偏晶凝固組織形態に及ぼす第三元素の影響 167
6.3.2.1 Cu-Pb-X合金の自由凝固組織 167
6.3.2.2 Cu-Pb-ZnおよびCu-Pb-Si合金の一方向凝固組織 170

6.4 小括 174

第7章 過偏晶合金の凝固

7.1 はじめに 177

7.2 過偏晶アルミニウム合金の凝固と重力偏析挙動 180

7.2.1 目　的 180

7.2.2 実験方法 180
7.2.2.1 合金の溶製 180
7.2.2.2 急冷凝固 181
7.2.2.3 一方向凝固 181
7.2.2.4 組織観察 182

7.2.3 結果および考察 183
7.2.3.1 過偏晶Al-PbおよびAl-Bi合金の急冷凝固組織 183
(i) 過偏晶Al-10mass%Pb合金 183
(ii) 過偏晶Al-Bi合金 183
7.2.3.2 一方向凝固した過偏晶Al-Bi合金におけるBi相の分布挙動 185
7.2.3.3 $L_2$相の粗大化と重力偏析 192

7.3 微小重力下における過偏晶Al-30mass%In合金の凝固 198

7.3.1 目　的 198

7.3.2 超音波振動撹拌による過偏晶合金融液の均質化 203
7.3.2.1 合金融液の均質化挙動に及ぼす超音波振動撹拌開始時期の影響 203
7.3.2.2 撹拌能力に及ぼす振動子先端の位置の影響 205
7.3.2.3 均一合金融液を得るための供試合金

の調整方法 205

7.3.3 TT500A型ロケット13号機による微小重力下でのAl-30 mass%In合金の凝固 207

7.4 小括 216

第8章 偏晶凝固機構

8.1 はじめに 218

8.2 偏晶凝固機構に関する従来の議論 219

8.2.1 Chadwickの偏晶複合成長モデル 219
8.2.2 Particle pushing現象の偏晶凝固界面への適用 220
8.2.3 ぬれの遷移温度と界面エネルギーバランスの変化 222
8.2.4 Grugelらの実験的検討 224

8.3 偏晶凝固機構 226

第9章 総括 234

参考文献 244
謝辞 248

# 第1章　緒　論

固溶体合金の凝固ならびに共晶合金や包晶合金の凝固に関しては、これまで数多くの研究が行われ、それらの凝固組織形態に及ぼす合金組成の影響や凝固組織形態と凝固条件との関係が明らかにされている。特に共晶合金においては一方向凝固法により、組織が熱流方向に整列した共晶複合合金が得られ、適切な凝固速度と温度勾配を選ぶことによってかなり厳密に組織制御を行うことが可能となっている。しかし、これに対して偏晶合金の凝固に関する研究は非常に少なく、偏晶凝固それ自体がまだほとんど研究されていない。

偏晶合金は、Table 1.1に示すように融点や密度等化学的および物理的性質が極めて異なった元素で構成されている。偏晶合金においてはFig. 1.1に示すように固相における相互溶解度が極めて小さ

Table 1.1 Representative binary monotectic alloys.

| Alloy | Monotectic point | | Miscibility gap | | Density ($g/cm^3$) | Melting point(K) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_{mo}$(mass%) | $T_{mo}$(K) | $\Delta C_g$ (mass%) | $T_c$(K) | | |
| Al-Pb | 1.52 | 931 | 1.52 ~ 99.9 | 1700 | Al : 2.70 | Al : 933.4 |
| Al-Bi | 3.4 | 930 | 3.4 ~ 98.1 | 1570 | Pb : 11.34 | Pb : 600.5 |
| Al-In | 17.5 | 912 | 17.5 ~ 96.8 | 1218 | Bi : 9.80 | Bi : 544.4 |
| Cu-Pb | 36.0 | 1228 | 36.0 ~ 87.0 | 1264 | In : 7.30 | In : 429.6 |
| Zn-Bi | 1.9 | 689 | 1.9 ~ 84.5 | 873 | Cu : 8.96 | Cu : 1357.5 |
| Zn-Pb | 0.9 | 691 | 0.9 ~ 98.0 | 1071 | Zn : 7.14 | Zn : 692.6 |

く、液相状態において部分的な不溶解性を示し、合金融液がある温度ならびに組成範囲にわたって組成の異なる2液相に分離する特徴をもっている。　そのため、特に過偏晶組成の合金に関しては、まず均一な合金融液を得ること自体が容易でないばかりではなく、たとえ均一合金融液が得られても偏晶凝固に先立って分離する2液相の密度や融点に大きな差があるため冷却され凝固する間に著しい重力偏析を生じ、その均一組成の合金化は極めて困難である。　このようなことが、軸受け用材料や防振合金材料としてその特性が期待されながらも、今日まで偏晶合金の凝固に関して系統的な研究が行われなかった理由のひとつであると考えられる。

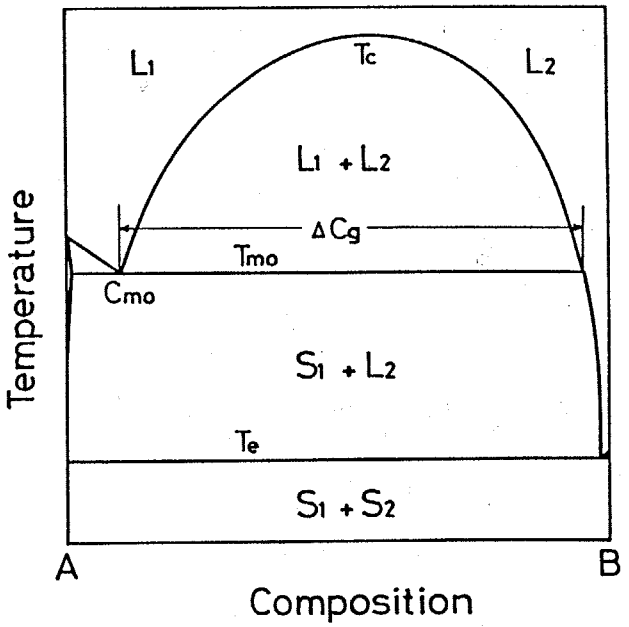



Fig. 1.1　Idealized monotectic phase diagram.

ところが最近、宇宙空間の微小重力状態を利用した材料製造実験が行われるようになり、この材料製造実験のテーマとしてAl-In、Zn-Pb合金をはじめとする偏晶合金の凝固が数多く取り上げられた。(1)　そして物質の密度差が問題にならず、重力偏析が生じない微小重力下で偏晶合金の溶解と凝固を行い、均質で、かつ第二相が微細分散した偏晶複合材料の製造が試みられた。　しかし、これらの実験によって得られた合金はやはり著しい偏析組織を呈し、偏晶合金の凝固挙動がそれほど単純ではないことが認識されてきた。　このようなことから、現在、偏晶合金の凝固に関する基礎的な知見の欠如が指摘され始めている。　一

方、アルミニウムや銅のマトリクス中に超電導特性をもつ鉛等の第二相が粒状で均一微細分散したり、繊維状に配列した組織をもつ偏晶合金が得られれば、軽量で軟質な *in situ* 型超電導材料として有用であることが示されつつあり、偏晶合金に対して新たに機能材料としての期待がもたれ始めている。(2)

偏晶合金の凝固に関する研究は非常に少ないが、偏晶組成近傍の合金の一方向凝固組織に関してのみこれまでいくつかの報告がなされている。これは偏晶反応（$L_1 \rightleftarrows S + L_2$）が、その反応生成物の一方が液相であることを除いては共晶反応（$L \rightleftarrows S_1 + S_2$）と類似しており、従って一方向凝固により共晶合金の場合と同様に凝固方向に整列した複合組織材料が得られる可能性があるからである。まずCu-Pb合金のロッド状複合組織が雄谷と神尾(3)およびLivingstonとCline(4)によって報告された。Al-In合金に関してはGrugelとHellawell(5)，Al-Bi合金においてはParrとJohnston(6)およびGrugel(7)らが、繊維状複合組織を得ることができることを本研究と同時期に報告している。ところがCu-Pb合金のロッド状複合組織に関してLivingstonらが$83 \times 10^{-6}$ m/s以上の高凝固速度で得られる組織であると述べているのに対して、雄谷らは$8.3 \times 10^{-6}$ m/sの比較的小さな凝固速度においても形成することを示しており、またParrらがAl-Bi二元合金では繊維状複合組織は形成せず、0.2 mass%の鉄を添加した場合にのみ形成すると報告したのに対し、Grugelらは Al-Bi二元合金において繊維状複合組織が得られることを示すなど偏晶複合組織が形成する凝固条件は研究者によって異なり、一致した結果は得られていない。

また偏晶複合組織の形成機構に関しては、Chadwickの提案以来、偏晶凝固界面における固相S、液相$L_1$および液相$L_2$の3相間の界面エネルギーの相対的な大きさから議論がなされている。Chadwick(8)は、$\gamma_{SL_2}$、

$\gamma_{SL_1}$ および $\gamma_{L_1L_2}$ の間に $\gamma_{SL_2} < \gamma_{SL_1} + \gamma_{L_1L_2}$ の関係が成り立つ場合には、偏晶反応で分離生成した $L_2$ 相が固相にぬれ、このような状態でのみ共晶成長と同様の機構で偏晶複合成長が可能であるとした。 ここで $\gamma_{SL_2}$、$\gamma_{SL_1}$、$\gamma_{L_1L_2}$ は、各々固相－$L_2$ 相、固相－$L_1$ 相、$L_1$ 相－$L_2$ 相間の界面エネルギーを表わす。一方、Cahn[9]は、3相間の界面エネルギーの関係が $\gamma_{SL_2} > \gamma_{SL_1} + \gamma_{L_1L_2}$ で、$L_2$ 相と固相との間にぬれが生じなくても、凝固速度が大きければ $L_2$ 相は固相中に取り込まれて複合成長が可能であると考えた。 Grugel[5]らは、Al-In合金においては低凝固速度で凝固した場合にのみ規則的な繊維状複合組織が得られ、Cu-Pb合金においては高凝固速度でのみロッド状複合組織が形成するのは、Al-In合金の場合には $L_2$ 相が固相をぬらし、Cu-Pb合金の場合には $L_2$ 相が固相をぬらさないため、各々の合金が別々の機構で複合成長するからであるとしている。 しかし、界面エネルギー関係に関しては、いずれの合金においても $\gamma_{SL_2} > \gamma_{SL_1} + \gamma_{L_1L_2}$ となることが Livingston[4]らおよび Potard[10]らによって報告されており、両合金の間に差は認められない。

このように一方向凝固により得られた偏晶複合組織に関しては、これまでいくつかの報告があるもののそれらの結果は必ずしも一致しておらず、その凝固機構に関する考え方もまちまちで、凝固組織形態とその形成過程について明確な解釈を与えるに至っていない。 偏晶合金は、その組織制御が可能となった時優れた機能材料としての特性が期待されるが、現段階ではその凝固挙動に関する知見が著しく不足しており、偏晶合金の凝固に関する基礎的な研究が必要である。

そこで本研究では多くの偏晶合金の中でも材料としての特性が期待されている Al-Pb 合金や Al-Bi-Pb 合金ならびに高組成側に偏晶点を有するため典型的な偏晶凝固組織を示す Al-In 合金や Cu-Pb 合金に代表されるアルミニウム基および銅基合金の偏晶凝固挙動を詳細に調べ、

これらの合金における偏晶複合組織形成のための凝固条件、凝固組織形態に及ぼす第三元素の影響、偏晶凝固組織の形成過程および重力偏析の挙動を明らかにして、偏晶合金の組織制御を可能にするとともに偏晶凝固機構を解明することを目的としている。

本研究は、特に次のような点に留意して行う。

(1) 偏晶合金の凝固に関する従来の研究は、すべて室温まで冷却した合金の最終凝固組織の観察からなされたものである。しかし、最終凝固組織は必然的に偏晶凝固後の冷却過程におけるその他の反応を経た結果であり、また$L_2$相は共晶温度に至るまで液相状態であるため、偏晶凝固後の$L_2$相の形態変化を無視することはできないと考えられる。従って偏晶凝固によって形成する組織形態ならびにその形成過程を知るためには偏晶凝固区間中および偏晶凝固終了直後の組織形態を観察する必要がある。そのために合金を偏晶凝固区間中の種々の段階および偏晶凝固終了直後で水中に焼入れて急冷し、凝固の過程を再現する。

(2) 一方向凝固組織に関するこれまでの研究においては凝固組織形態と凝固速度との関係については論じられているが、組織制御のためのもうひとつの重要な凝固パラメータである温度勾配の影響については考慮されていない。そこで本研究では温度勾配と凝固速度の両方を変化させて一方向凝固を行い、さらに成長の途中で試料を急冷して偏晶凝固界面形態の観察を行う。そして凝固組織ならびに凝固界面形態を、一方向凝固において合金の平滑な成長界面の安定性を表わすパラメータである温度勾配と凝固速度との比G/R値で整理する。

(3) 偏晶凝固界面における固相の形状、$L_2$相の形態と分布の挙動およびそれらの凝固条件による変化の過程を詳しく調べることにより成長界面での固相、$L_1$相、$L_2$相の3相間のぬれの状況を推察し、最近Derby[11]ら

および Eustathopoulos ら[12]によって報告された偏晶合金の界面エネルギーとの対応について検討する。

(4) アルミニウム基および銅基偏晶合金に関しては、前述したような従来の研究に加え、ここ1～2年の間に Derby ら[13]、Tolouei ら[14]および Potard ら[15]によって Cu-Pb、Al-Bi および Al-In 合金の一方向凝固組織について報告がなされた。しかし、これらの研究は、各々の合金において繊維状あるいはロッド状複合組織が得られる凝固速度範囲で行われたものであり、アルミニウム基偏晶合金と銅基偏晶合金を同じ凝固条件で一方向凝固し、その組織を比較した報告はない。そこで本研究においてはアルミニウム基および銅基偏晶合金を同じ凝固条件で成長させ、偏晶凝固組織の形成過程を比較して、両合金間の類似点と相違点を明らかにする。そして偏晶合金に共通でかつ基本的な成長機構について検討する。

本論文は、「アルミニウム基合金および銅基合金の偏晶凝固に関する研究」と題し、次の9章から構成されている。

第1章「緒　論」では、偏晶合金の凝固に関する従来の研究をまとめ、現状と問題点を指摘し、本研究の目的ならびに意義について述べる。

第2章「自由凝固した Al-In 合金および Cu-Pb 合金の偏晶凝固」では、自由凝固した Al-In 合金および Cu-Pb 合金の偏晶凝固組織ならびにその形成過程について述べる。

第3章「一方向凝固した Al-In 合金の偏晶凝固組織とその形成機構」では、Al-In 合金の一方向凝固組織形態に及ぼす温度勾配および凝固速度の影響について明らかにし、さらに主として偏晶凝固界面の観察より偏晶凝固組織の形成過程を調べて Al-In 合金の偏晶複合組織の形成機構について検討する。

第4章「アルミニウム基偏晶合金の凝固機構」では、Al-Bi 合金、

Al-Pb合金およびAl-Bi-Pb合金の一方向凝固組織形態に及ぼす凝固条件の影響を明らかにする。　そして凝固界面を不安定化する微量の鉄を添加し、Al-Bi合金の偏晶凝固組織の変化と凝固界面形態の変化との関係を明確にする。　さらにAl-In合金をも含めてアルミニウム基偏晶合金の凝固機構について検討する。

第5章「一方向凝固したCu-Pb合金の偏晶凝固組織とその形成機構」では、Cu-Pb合金の一方向凝固組織形態に及ぼす合金組成、温度勾配および凝固速度の影響について明らかにする。　さらに種々の凝固条件における偏晶凝固界面形態の観察を行い、偏晶凝固組織の形成過程を明確にしてCu-Pb合金の偏晶凝固機構について検討する。

第6章「Cu-Pb合金の偏晶凝固組織形態に及ぼす第三元素の影響」では、Cu-Pb合金の偏晶凝固組織形態に及ぼす第三元素の影響について調べ、Cu-Pb-Al、Cu-Pb-ZnおよびCu-Pb-Si三元合金の偏晶複合組織形態を明らかにする。

第7章「過偏晶合金の凝固」では、急冷凝固した過偏晶アルミニウム合金の第二相の分布挙動と冷却速度との関係ならびに急速一方向凝固した過偏晶Al-Bi合金におけるBi相の分布と重力偏析の挙動について明らかにする。　また超音波振動撹拌による過偏晶合金融液の均質化および微小重力環境下における過偏晶Al-In合金の凝固について述べる。

第8章「偏晶凝固機構」では、従来提案された偏晶凝固機構を示し、本研究によって明らかにした偏晶凝固組織の形成過程との対応性を検討してそれらの問題点を示唆する。　そしてアルミニウム基合金および銅基合金の偏晶凝固機構ならびに過偏晶合金の凝固機構を明らかにする。

第9章「総　括」では、本研究で得られた結果を総括して述べる。

# 第2章　自由凝固したAl-In合金および Cu-Pb合金の偏晶凝固

## 2.1　はじめに

偏晶合金の自由凝固組織に関する研究は非常に少なく、これまでの報告において示された組織も過偏晶組成のAl-Pb合金の重力偏析組織や亜偏晶組成のCu-Pb合金の銅デンドライト間隙に鉛相が分布した組織であって、本質的な偏晶凝固組織ではない。　さらに偏晶合金の自由凝固の挙動については雄谷、神尾らの[3]Cu-Pb合金に関する報告があるのみで、他の偏晶系合金の凝固挙動に関する研究は今日まで行われておらず、未知の分野と言ってもよい。

本実験では、Fig. 2.1[16]に示すようにアルミニウム基偏晶合金の中で、最も高組成側に偏晶点（912 K, 17.5 mass% In）を有するAl-In合金を自由凝固させ、偏晶凝固区間中の種々の段階で合金を水中急冷して、それ以後の偏晶凝固の進行を阻止する。　このような中断焼入れ法により、それぞれの凝固段階を再現することによって$L_1$液相からのAl固相の生成と$L_2$液相の分離による偏晶凝固組織の形成過程を調べる。　また銅基偏晶合金においてFig. 2.2[16]のように同じく高組成側に偏晶点（1228K, 36 mass% Pb）を有するCu-Pb合金に関しても同様の実験を行い、Al-In合金および他のアルミニウム基偏晶合金と比較して、これら合金の間に共通する偏晶凝固挙動を明らかにするとともに合金間の相違点について検討する。

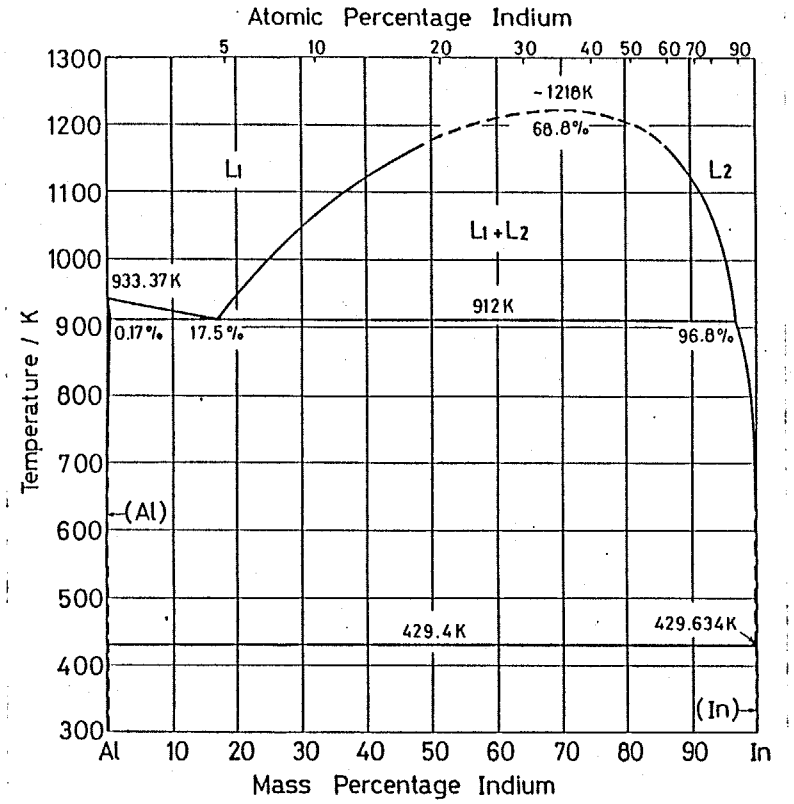



Fig. 2.1 Al - In phase diagram.[16]

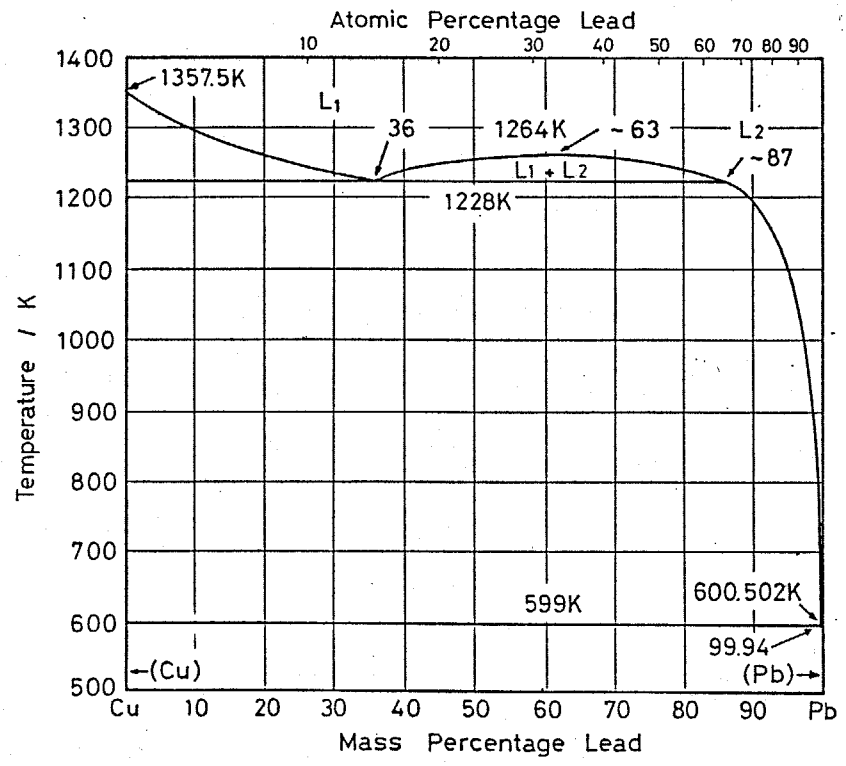



Fig. 2.2 Cu-Pb phase diagram.[16]

## 2.2　実験方法

### 2.2.1　Al-In合金の溶解と凝固

#### 2.2.1.1　合金の溶製

純度99.99 mass% Alおよび純度99.9 mass% Inを用いて所定組成の合金を溶製した。　溶解は電気抵抗炉を用い、高純度アルミナ製るつぼを使用して、アルゴン雰囲気下で行った。　また過偏晶組成の合金の場合には、液相状態でmiscibility gapが存在し、かつアルミニウムとインジウムの密度ならびに融点が非常に異なるため、短時間に均一組成の合金融液を溶製することは難しい。　しかし、本実験では次のような手法により均一組成の合金融液を得ることができた。　すなわちインジウム塊を0.3mm以下の厚さまで圧延し、それらの細片を予め所定組成のmiscibility gap温度より100～150K高温に加熱保持した純アルミニウム融液中に少量ずつ、アルゴンガスバブリングを行いながら添加した。　添加終了後、ガスバブリングを継続しながら1.8～5.4ks保持し、合金融液重量の約1 mass%のヘキサクロルエタン（$CCl_3 \cdot CCl_3$）で脱ガスを行った。

#### 2.2.1.2　空冷凝固と中断焼入れ

偏晶合金の凝固挙動を調べるため、上述のようにして溶製を行ったAl-18 mass% In合金融液約100gを1053Kより内径25mm、高さ60mmの断熱性鋳型に鋳込み、空冷した。　鋳込まれた溶湯の温度変化は鋳型の中央で、底面から15mmの位置に設置したクロメル・アルメル熱電対と自動記録計により測定し、冷却曲線を描かせて記録した。　冷却速度は偏晶反応開始直前の冷却曲線の勾配より求めた。

約1050Kから0.6K/Sの速度で冷却された溶湯を、その偏晶凝固区間

中の種々の段階および偏晶反応終了直後から鋳型ごと直接室温の水に焼入れ、残留液相を水中急冷凝固させた。　また異なった冷却速度で急冷凝固させるため、焼入れ液として室温水(298K)のほか、氷水(273K)、温水(353K)およびシリコンオイル(473K)を使用した。

ここで配合組成がわずかに過偏晶のAl-18 mass% In合金を使用したのは、合金融液内の局部的な組成変動により初晶のAlが晶出するのを防ぐためである。　従って、この組成の合金では、偏晶凝固に先立ちmiscibility gap温度で少量の$L_2$相の分離を生じ、残液が偏晶組成の合金融液となる。

### 2.2.1.3　炉冷凝固と中断焼入れ

Al-15 mass% In、Al-18 mass% InおよびAl-30 mass% In組成の亜偏晶、偏晶、過偏晶合金融液各々約100 gをアルゴン雰囲気下、0.1 K/sの速度で炉冷した。　Al-30 mass% In合金の場合には、この組成におけるmiscibility gap温度より高温から、二液相分離温度範囲内の温度から、および偏晶凝固区間中の種々の段階において水中急冷を行った。
またAl-15 mass% In合金の場合には液相線温度通過後ならびに偏晶凝固区間中の種々の段階から水中急冷した。

### 2.2.1.4　組織観察

光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて得られた試料の組織観察を行った。　光顕観察は研摩のまま、あるいは0.5%希HF水溶液でミクロ腐食を施した試料について行った。　SEM像観察は研摩のままの試料を用い、加速電圧25 kV、吸収電流量$4\times10^{-9}$Aで反射電子像(BEI)を観察した。　またEPMAを用いて水中急冷凝固組織について溶質濃度の

測定を行った。　標準試料として99.99mass%純Alと99.99mass%純Inを使用した。　分光結晶はPETを用い、加速電圧25kV、吸収電流量$4\times10^{-8}$Aで分析を行った。

## 2.2.2　Cu-Pb合金の溶解と凝固

### 2.2.2.1　合金の溶製

純度99.9mass%Cuおよび純度99.9mass%Pbを用いて所定組成の合金を溶製した。　溶解にはシリコニット発熱体電気抵抗炉あるいは高周波誘導加熱炉を使用した。　るつぼには電極用高純度黒鉛棒を外径60mm、内径40mm、深さ140mmに加工したものを使用した。　溶解時においては、この黒鉛製のるつぼが優先的に酸化するため、炉内は還元雰囲気に保たれ、溶湯の酸化消耗が防止された。

銅の溶湯に塊状の鉛を単に添加しただけで均一な合金融液を得るには高温での保持と長時間の撹拌を要し、その間の鉛の蒸発による損耗が大きいため所定組成の合金融液を得ることが困難である。　そこで本実験では鉛を0.5mm以下の厚さに圧延し、その細片を銅溶湯に少量ずつ添加しながら撹拌することによって比較的低温で、かつ短時間に均一組成の合金融液を得た。　溶湯温度は透明石英管で保護した白金－白金ロジウム熱電対で測定し、1573Kに保持した銅溶湯に鉛の細片を添加し、高純度黒鉛棒を用いて十分に撹拌を行った。

### 2.2.2.2　自由凝固と中断焼入れ

上述のようにして得た均一合金融液500～1000gを炉中で、あるいは炉外に取り出し放冷することにより0.05K/Sあるいは0.1K/Sの冷却速度で

自由凝固させた。　この時、溶湯中に直接クロメル・アルメル熱電対を挿入し、自動記録計により冷却曲線を描かせた。　偏晶および過偏晶組成の合金では偏晶凝固区間中の種々の段階で、亜偏晶組成の合金では液相線温度通過後から偏晶凝固終了までの種々の段階で水中急冷を行った。　偏晶組成は36 mass% Pbであるが、合金融液内の局部的な組成変動により初晶のCu相が晶出するのを防ぐため、偏晶組成合金融液を溶製する際の配合組成はCu-40 mass% Pbとした。

#### 2.2.2.3　組織観察

光顕観察は研摩のまま、あるいは25% $HNO_3$ 水溶液でミクロ腐食を施した試料について行った。　SEM像観察については2.2.1.4と同様である。

## 2.3　結果および考察

### 2.3.1　Al-In合金の偏晶凝固

#### 2.3.1.1　偏晶凝固組織の形成過程

偏晶組成のAl-17.5 mass% In合金を自由凝固するとFig. 2.3に示すように白地のAlマトリクス中に黒色の粒状あるいは棒状をしたIn相が分散した組織が得られる。　In相の分布は比較的均一で、局部的なIn相の凝集は認められない。　偏晶凝固組織は球状の偏晶セル粒から構成され、各々の偏晶セル粒内でIn相がセルの中心から外側に向かって波紋を広げるように分布しているのが観察される。　ただしセル境界はあま

自由凝固させた。　この時、溶湯中に直接クロメル・アルメル熱電対を挿入し、自動記録計により冷却曲線を描かせた。　偏晶および過偏晶組成の合金では偏晶凝固区間中の種々の段階で、亜偏晶組成の合金では液相線温度通過後から偏晶凝固終了までの種々の段階で水中急冷を行った。　偏晶組成は36 mass% Pbであるが、合金融液内の局部的な組成変動により初晶のCu相が晶出するのを防ぐため、偏晶組成合金融液を溶製する際の配合組成はCu-40 mass% Pbとした。

#### 2.2.2.3　組織観察

光顕観察は研摩のまま、あるいは25% $HNO_3$ 水溶液でミクロ腐食を施した試料について行った。　SEM像観察については2.2.1.4と同様である。

## 2.3　結果および考察

### 2.3.1　Al-In合金の偏晶凝固

#### 2.3.1.1　偏晶凝固組織の形成過程

偏晶組成のAl-17.5 mass% In合金を自由凝固するとFig. 2.3に示すように白地のAlマトリクス中に黒色の粒状あるいは棒状をしたIn相が分散した組織が得られる。　In相の分布は比較的均一で、局部的なIn相の凝集は認められない。　偏晶凝固組織は球状の偏晶セル粒から構成され、各々の偏晶セル粒内でIn相がセルの中心から外側に向かって波紋を広げるように分布しているのが観察される。　ただしセル境界はあま

り明瞭ではない。

Figure 2.4 に偏晶凝固区間中および偏晶凝固終了直後で水中急冷した試料のミクロ組織を示す。 Figure 2.4 において白地はAl固相、黒い棒状あるいは粒状の相が急冷された$L_2$相、細かい粒子の分散組織が水中急冷された$L_1$相に対応する。 偏晶組成の合金融液$L_1$は912Kで偏晶反応により99.83mass%Alの Al固溶体と96.8 mass% Inの液相$L_2$とに分解する。 今後、これらを単にAl固相ならびに$L_2$相と呼ぶことにする。偏晶組成の合金融液が偏晶温度に達すると$L_1$相内にAl結晶が核生成し、その核の全表面に$L_1$相中のAl成分がデポジットしてAl固相が球状に成長する。 偏晶反応ではすでに *miscibility gap* で分離生成した$L_2$相とは別に新たな$L_2$相がAl固相の晶出と同時に分離し、そしてそれらはAl固相の中心から放射状に配列してAl固相内に包含される。 Figure 2.4 (a)および(b)に示すようにAl固相と$L_2$相から構成される偏晶セルの球状成長によって偏晶凝固は進行する。 偏晶凝固がさらに進行するとFig. 2.5に示すように$L_2$相を包含したAl固相は互いに接し、偏晶セル境界を形成する。Figure 2.4 (c)は偏晶反応終了直後のミクロ組織で、偏晶セル境界が比較的明瞭である。 Figure 2.3に示したような室温まで冷却した試料においてセル境界が不明瞭になるのは偏晶反応が終了しても$L_2$相は共晶反応( $L_2 \rightarrow Al + In$ )に至るまで液相状態であるため、偏晶凝固終了後低

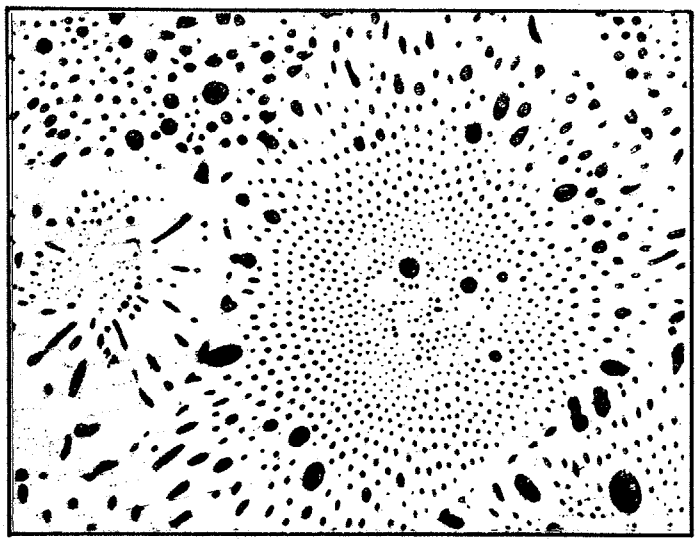



Fig. 2.3 Microstructure of Al-17.5 mass% In alloy solidified non-directionally. Optical micrograph.

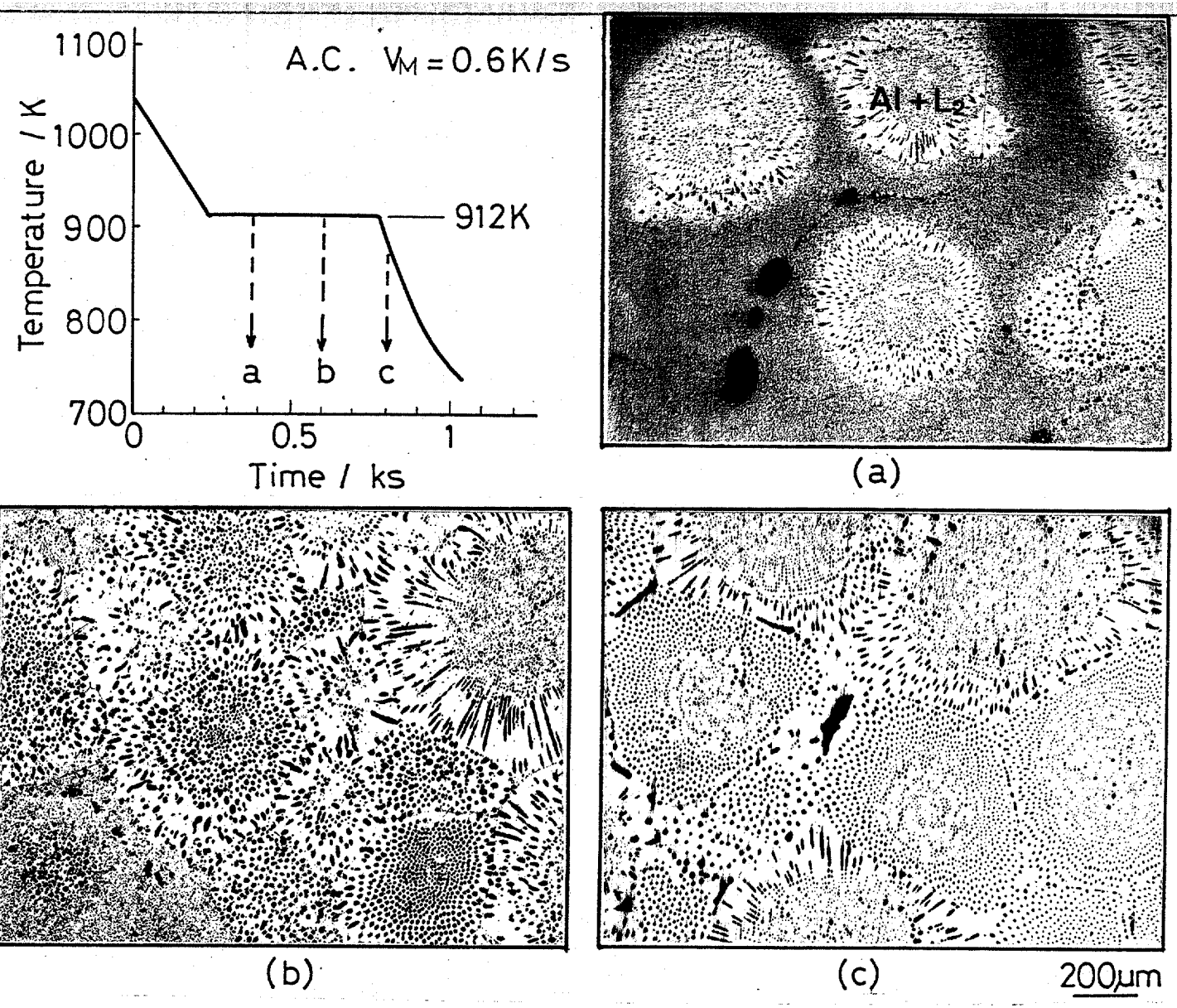



Fig. 2.4 Mode of the advance of the monotectic solidification in Al-17.5 mass% In alloys.

温までの徐冷の間に$L_2$相の球状化が起こること、ならびに偏晶反応終了後共晶温度まで冷却される間に液相線に沿って$L_2$相から晶出するAl成分が既存の偏晶セル上にデポジットするためセル同士が連結した形態となることに起因すると考えられる。

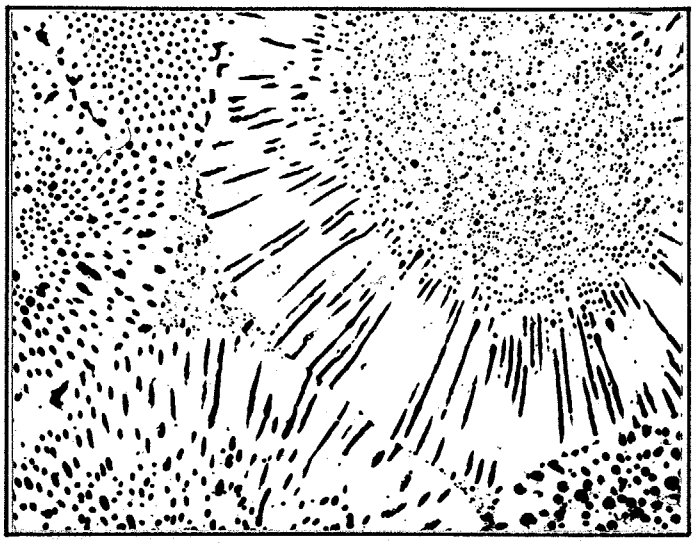



Fig. 2.5 Formation of the monotectic cell boundaries.

### 2.3.1.2 過偏晶組成合金の偏晶凝固

過偏晶組成のAl-30 mass% In合金融液を均一液相温度から冷却すると、偏晶凝固に先立って融液は$L_1$と$L_2$の2液相に分離する。 $L_2$相は$L_1$相内において主として相互の衝突と合体によって粗大化し、$L_1$相に比べて密度が大きいため$L_1$相中を沈降する。 その結果、鋳型あるいはるつぼ内で合金融液は比較的短時間の内に互いに非混合な$L_1$相および$L_2$相の上下2層にほぼ分かれ、その後$L_1$相が偏晶反応凝固する。 Figure 2.6 (a)は偏晶組成、Fig. 2.6 (b)はAl-30 mass% In過偏晶組成合金の中断焼入れ組織のBEI像である。 (b)の過偏晶組成の場合には、偏晶凝固に先立って起こる二液相分離によって生じた粗大な$L_2$相(るつぼ底部にあったものが中断焼入れ操作の際の衝撃により$L_1$相中へ移動したものと思われる)が観察されるが、偏晶凝固組織自体には(a), (b)間に違いは見られない。

Al-30 mass% In合金を炉冷し、偏晶凝固区間中の比較的初期段階で水中急冷を行って得られた組織をFig. 2.7に示す。 空冷の場合に比べ全体に冷却速度が遅いため、二液相分離した$L_1$相から偏晶反応で生成し、

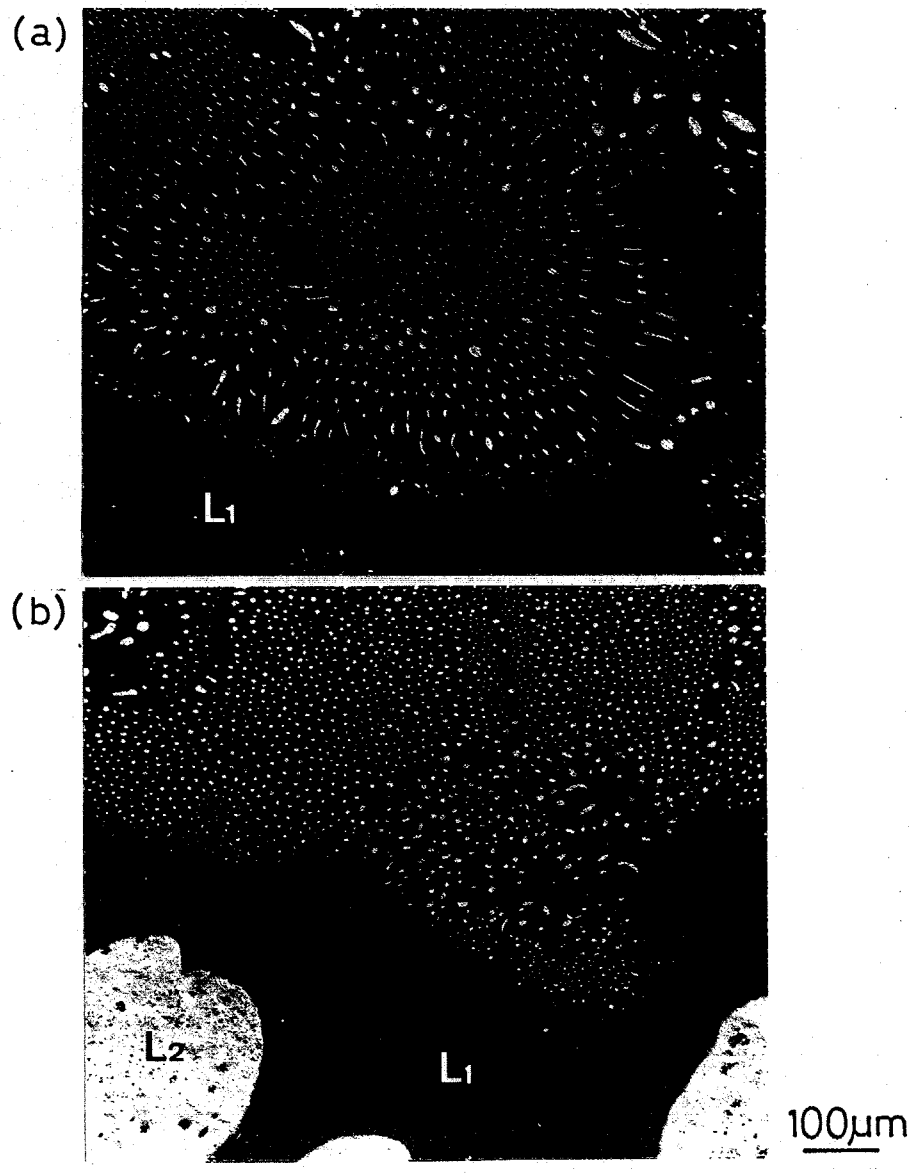



Fig. 2.6 Microstructures of Al-In alloys at the middle stage of the monotectic solidification. BEI.

(a) Monotectic composition.

(b) Hypermonotectic composition.

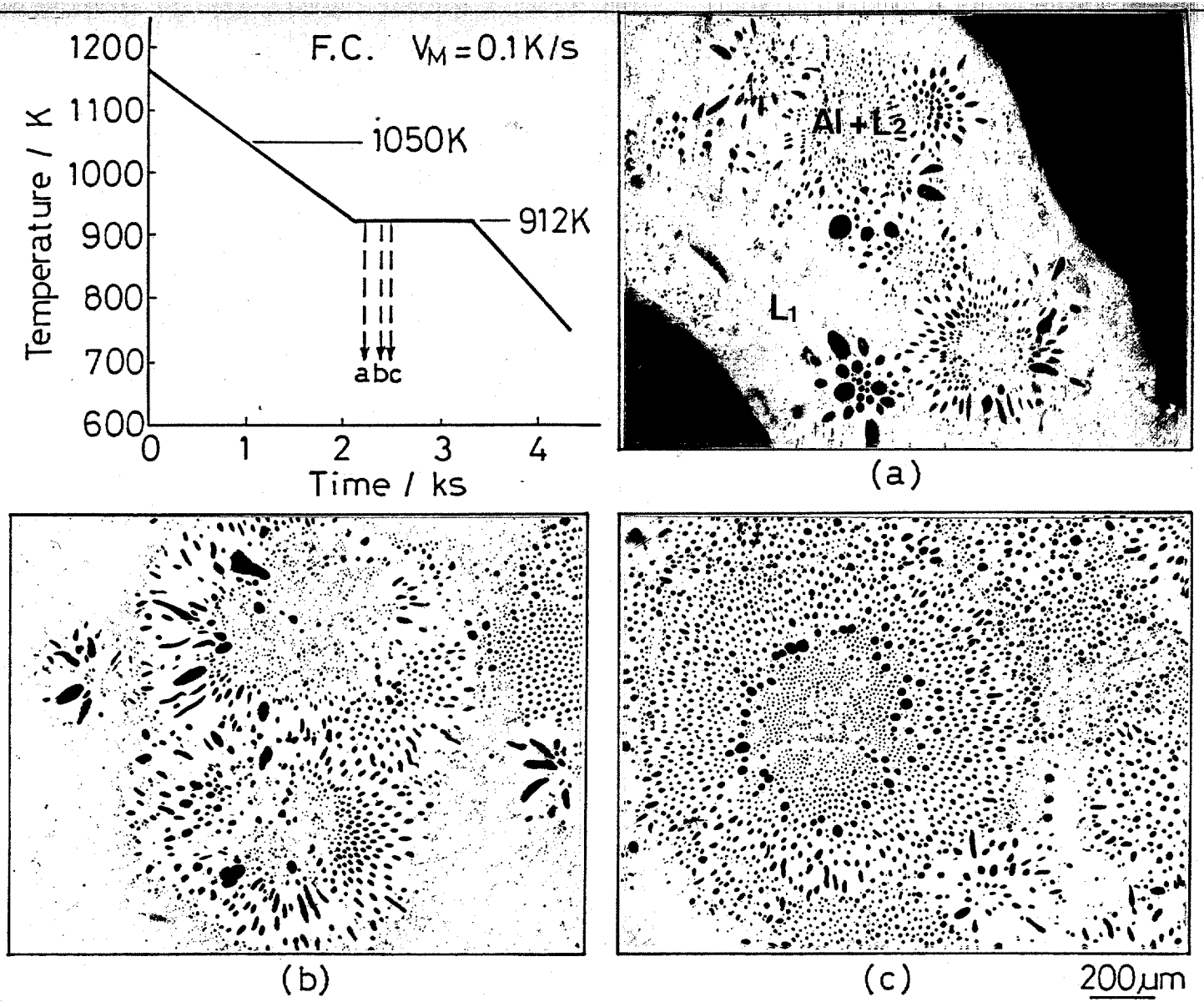



Fig. 2.7 Mode of the advance of the monotectic solidification in Al-30 mass% In alloys.

Al固相中に包含されるL₂相は大きく、かつその分布も粗くなってはいるが、Al固相の球状成長とL₂相の放射状分布が偏晶組成合金の場合と同様に観察され、偏晶凝固特有の組織形態を呈している。

### 2.3.1.3 亜偏晶組成合金の偏晶凝固

少量の初晶のAl相が晶出し、その後偏晶凝固するAl-15 mass% In合金のミクロ組織をFig. 2.8に示す。凝固組織は白地のAlデンドライトと主としてそれらのアーム間隙に位置する粒状あるいは片状のIn相より構成されているが、初晶のAl相と偏晶凝固により生成したAl相との区別ができないし、また初期組成と比べると初晶のAlデンドライトの量が多いように観察される。そこで亜偏晶組成の合金に関しても中断焼入れ法により組織の形成過程を調べた。亜偏晶組成のAl-15 mass% In合金においてはFig. 2.9 (a)に示すように合金融液よりまず初晶のAl相がデンドライト状に晶出する。そして続く偏晶反応により生成するAl固相は、すでにAl固相が初晶デンドライトとして晶出しているため新たに核生成して別個の相は形成せず、既存のAlデンドライト上にデポジットする。従って同時に分離生成するL₂相はFig. 2.9 (b)に示すようにAlデンドライト上の任意の場所、主としてアーム間隅等に位置する。そして偏晶反応の進行に伴ってさらにAl固相がデポジットす

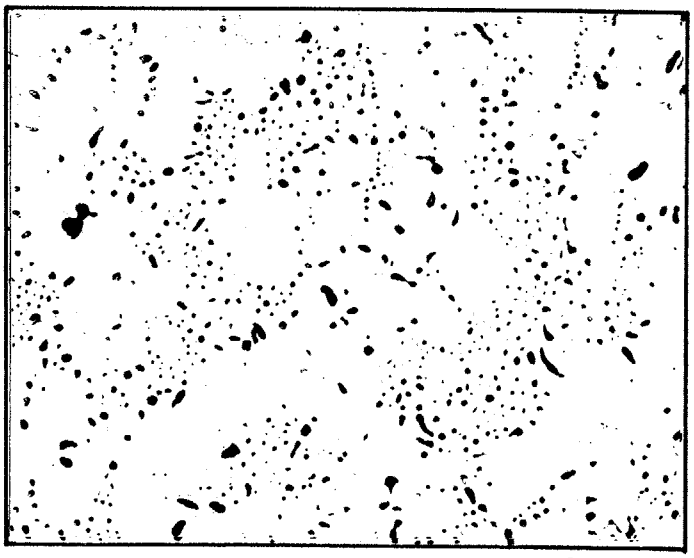



Fig. 2.8
Microstructure of hypomonotectic Al-15 mass% In alloy.

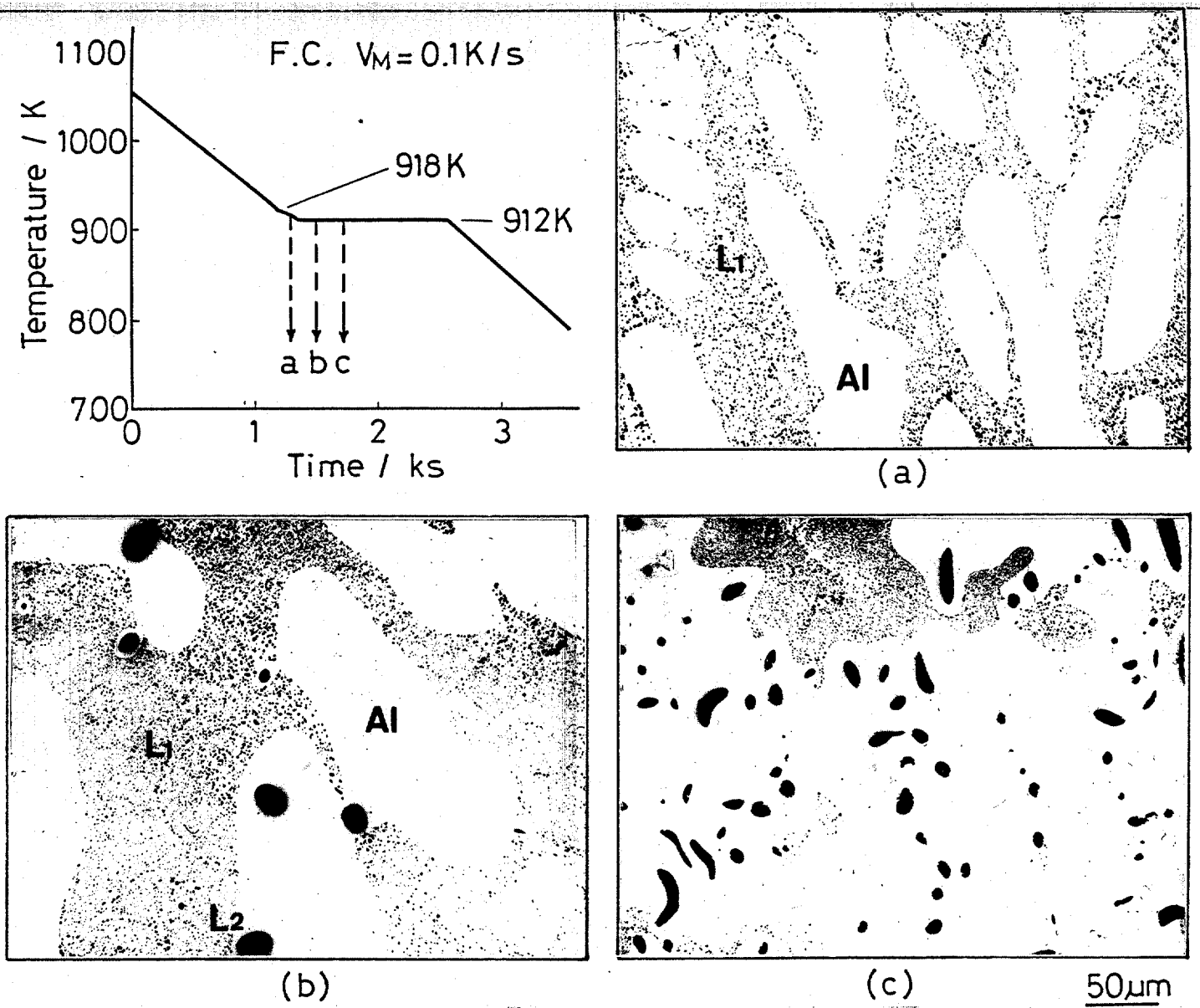



Fig. 2.9 Solidification of the primary crystals and the advance of the monotectic solidification in hypomonotectic Al-15 mass% In alloy.

るためそれらはAl固相中に取り込まれFig. 2.9 (c)のような組織形態を呈する。

このように亜偏晶組成合金の偏晶凝固組織形態は偏晶組成あるいは過偏晶組成の合金に見られるようなAl固相の球状成長とその中へのL$_2$相の放射状配列から成る組織とは異なっており、L$_2$相の分布は主として初晶Alデンドライトの大きさや形態に依存する。なお初晶の晶出量が極めて少ない場合にはバルクの融液中で新たなAl固相の核生成が起こり、上述の組織のほかに球状の偏晶セル組織も観察された。

2.3.1.4　水中急冷凝固した合金の偏晶凝固組織

偏晶組成のAl-17.5 mass% In合金をL$_1$液相状態から水中急冷凝固すると、ミクロ組織中には非常に細かいL$_2$相粒子の周期的配列組織が観察される。これらの組織をFig. 2.10に示す。炉冷や空冷の場合に比べ、組織の大きさは非常に異なるが、この場合もAl固相の球状成長とその中へのL$_2$相の放射状かつ周期的配列が見られる。L$_2$相粒子が密につまっている場所とAlマトリクスのみが観察される場所とが年輪の様に交互に観察されるのはFig. 2.11に示すような同心円の円周上に規則的に配列したL$_2$相粒子と組織の切断面との関係から理解される。

水中急冷凝固した試料のミクロ組織中にはこの他にFig. 2.12 (a)および(b)に見られるような不規則な形状と様々な大きさをもつフレーク状の組織が観察されることがある。このフレーク状組織は合金組成によらず合金融液を偏晶反応開始前後で室温の水あるいは氷塩水中に焼入れ、極めて急

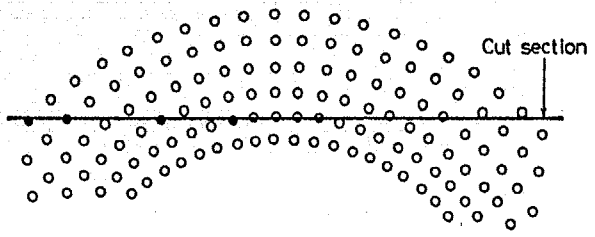



Fig. 2.11 Explanation of the droplet arrays arranged in a concentric ring pattern.

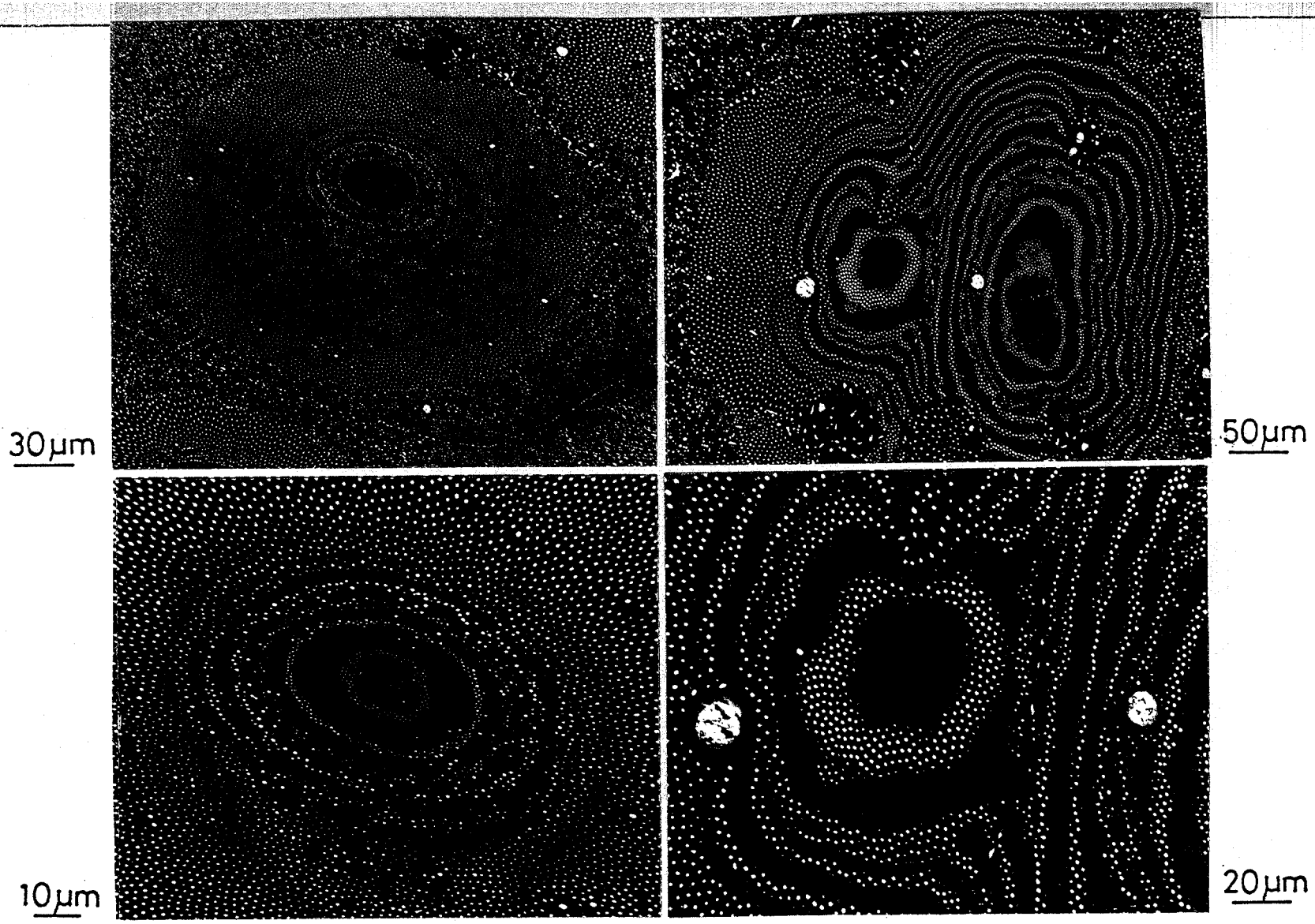



Fig. 2.10 Microstructures of monotectic Al-In alloys quenched in water and solidified rapidly. BEI.

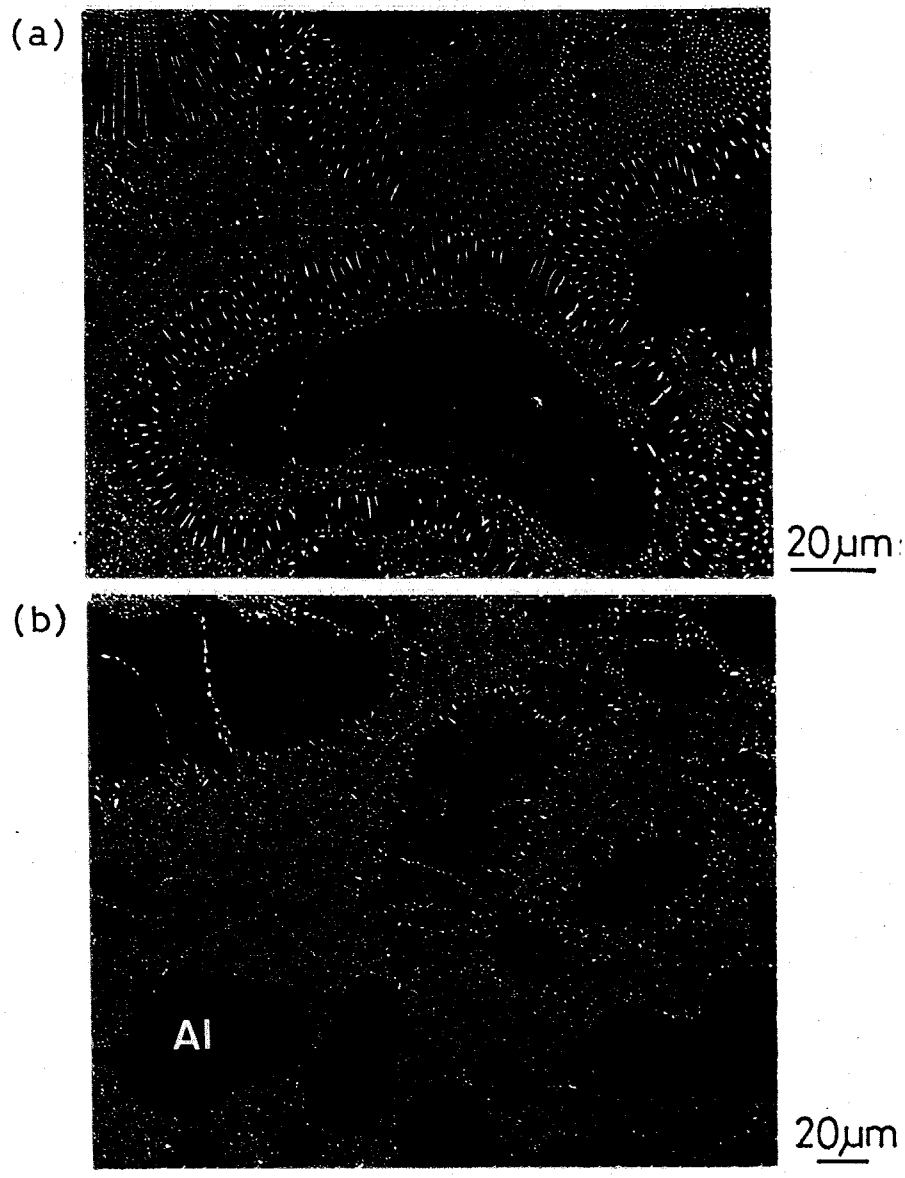



Fig. 2.12 Flake-like structures in water quenched Al-In alloys.
(a) Monotectic composition.
(b) Hypomonotectic composition.
BEI.

速に冷却した場合に見られ、一方353Kの温水や473Kのシリコンオイル中に焼入れて比較的ゆるやかに冷却した場合には観察されなかった。　またフレーク状組織の周囲には合金融液の組成に応じた急冷凝固組織が観察される。　すなわち偏晶あるいは過偏晶組成の場合はFig. 2.12 (a)の様にフレーク状組織の周囲は$L_2$相粒子の周期的配列組織となり、一方、亜偏晶組成合金の場合にはFig. 2.12 (b)の様にAl固相が取り巻く。　フレーク状組織を詳しく観察すると、その中に非常に細かい層状組織が見られる。　この層は$L_2$相粒子が緻に配列したもので、その間隔はフレークの中心部から外側へ向かって次第に広がっている。　これらの組織の形成過程は次のように考えられる。　水中に投入された合金融液は、まずその表面が急速に凝固して、いわゆる凝固皮膜を形成し、それに続いて融液内部の凝固が始まる。　凝固皮膜の一部は凝固しつつある融体内の流動や水中投入された際の衝撃によって破壊され、不規則な形状をもって残留融液内に分散してフレーク状組織を呈する。

## 2.3.2　Cu-Pb合金の偏晶凝固

### 2.3.2.1　偏晶凝固組織の形成過程

Cu-Pb合金においても銅固相の球状成長と、固相の晶出と同時に分離生成する鉛富な$L_2$相の放射状分布という形態で偏晶凝固が進行する。Figure 2.13にCu-50mass% Pb合金を均一液相温度から炉冷した時の偏晶凝固過程を示す。　自由凝固する場合に固相が特定の優先成長

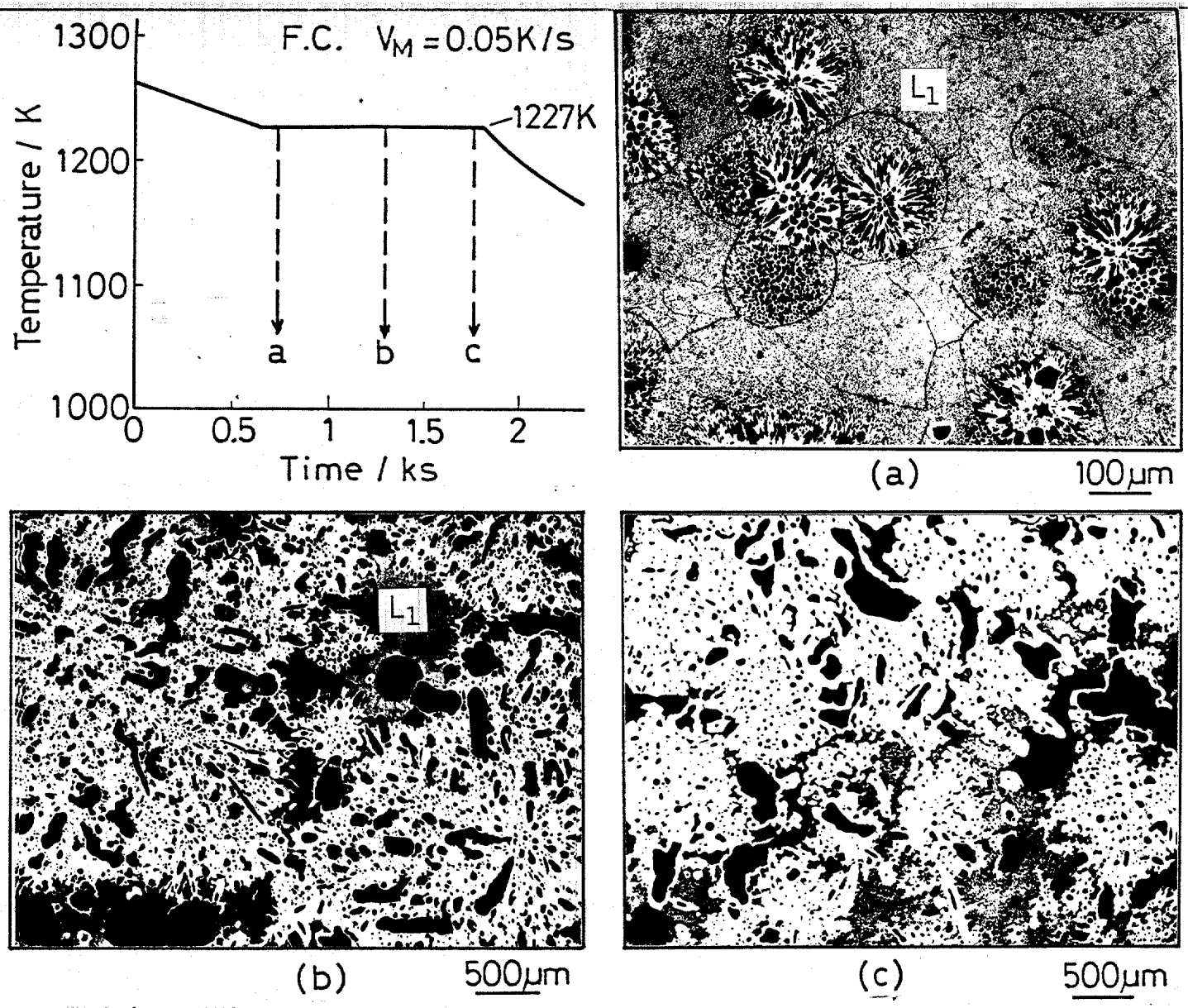



Fig. 2.13 Mode of the advance of the monotectic solidification in Cu-50 mass% Pb alloys.

方位をもたず、球状に成長し、$L_2$相がその固相の中心から放射状に分布する点はAl-Inと同様であり、これは偏晶凝固特有の成長形態であると考えられる。 ただしAl-Bi系およびAl-Pb系偏晶合金においては、偏晶組成が各々3.4 mass% Bi、1.5 mass% Pbであり、偏晶凝固により分離生成する$L_2$相の量が非常に少ないため、固相は必ずしも球状に成長せず、$L_2$相の放射状分布も顕著には見られなかった。

一方、$L_2$相の形状はAl-In合金の場合と異なっている。 すなわちそれらは棒状や半球状あるいは不規則な塊状の形態を示しており、Al-In合金における$L_2$相のように形状や分布が規則的ではない。 また偏晶セルの成長界面において$L_2$相が固相よりも液相側に突出している場合が多く観察される。 球状の偏晶セル形態はFig. 2.13 (a)のように偏晶凝固の初期においては明瞭であるが、Fig. 2.13 (b)のように偏晶凝固中期では、偏晶セル同士の接触により、塊状の形態をとるものが現われる。 Figure 2.13 (c)に示すように偏晶凝固後期では偏晶セル境界に著しい$L_2$相の凝集が見られるとともに固相中の$L_2$相の分布が変化している。 この理由は、次のように考えられる。 この場合、合金組成はCu-50 mass% Pbとかなり過偏晶である。 従って偏晶凝固に先立ちmiscibility gapで分離生成する$L_2$相の量が多い。またCu-Pb合金の場合、miscibility gapと偏晶温度との温度差が小さく、$L_1$相と$L_2$相の密度差もAl-In合金に比べて小さいため過偏晶分の$L_2$相の多くはるつぼ底部に沈殿する以前に偏晶セルと接触する。 それらは偏晶凝固によって分離生成した$L_2$相と相まって最終凝固部である偏晶セル境界に凝集する。

後に述べるようにCu固相中の$L_2$相は、偏晶温度直下の高温度に保持されると比較的短時間にその形態が変化し、著しく粗大化する。

従って偏晶凝固期間中にも偏晶セル中の $L_2$ 相の粗大化は進行し、その結果、偏晶凝固初期とは $L_2$ 相の分布の状態が変化し、偏晶凝固初期の球状セル成長の痕跡は見られなくなる。 $L_2$ 相は偏晶反応終了後、599 K に至るまで液相状態であり、また冷却に伴って $L_2$ 相から Cu 相の晶出が起こるため、$L_2$ 相の形状と分布の挙動はさらに変化する。 Al-In 合金に比べ、偏晶セル内およびセル境界の $L_2$ 相の形態変化が大きい点が Cu-Pb 合金の偏晶凝固組織の特徴である。

### 2.3.2.2 亜偏晶組成合金の偏晶凝固

亜偏晶組成の Cu-33 mass% Pb 合金の自由凝固組織を Fig. 2.14 (a) に、偏晶凝固の初期に水中急冷した組織を Fig. 2.14 (b) に示す。 Al-In 合金の場合と同様、亜偏晶組成の合金においては、偏晶反応によって晶出する Cu 相は残留液相中に新たに核生成せず、既存の初晶デンドライト上へデポジットする。 つまり偏晶反応で晶出する Cu 固相は、初晶デンドライトの各次のデンドライトセルへデポジットして、

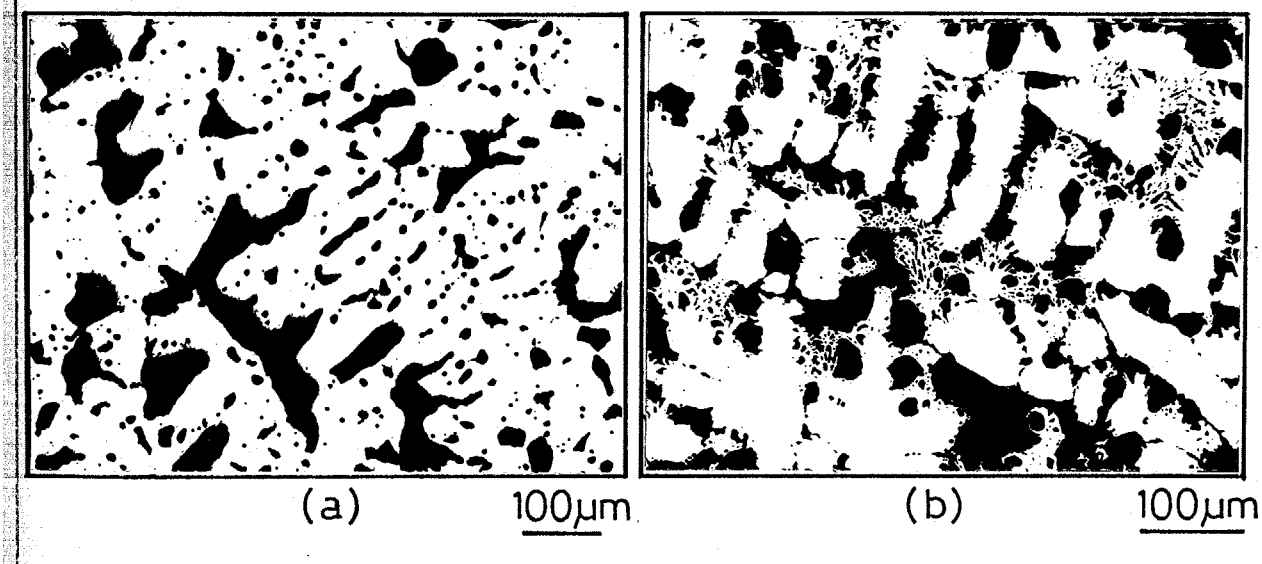



Fig. 2.14 Microstructures of hypomonotectic Cu-33 mass% Pb alloys.
(a) Completely solidified.
(b) Quenched during growth.

初晶デンドライトをさらに太く成長させる。　一方、同時に分離生成する $L_2$ 相は、デンドライトアーム間隙に閉じ込められる。　従って、亜偏晶組成合金を自由凝固した場合の Pb 相の分布は、初晶の成長挙動ならびにその形態に依存する。

2.3.2.3　球状偏晶セルと既存の $L_2$ 相との接触

Figure 2.13 (a) に示したように偏晶凝固初期には偏晶セルは球状成長するが、合金組成が過偏晶である場合、その成長の途中ですでに *miscibility gap* で分離生成した $L_2$ 相粒と接触する場合がある。Figure 2.15 は偏晶セルと $L_2$ 相が接触した際の $L_2$ 相の形態を示したもので、　バルクの $L_1$ 相中では粒状の $L_2$ 相がセル界面に接触して、cap 状の形態を呈している。　また cap 状の粗大 $L_2$ 相は、偏晶凝固界面に一部取り込まれている。　このような $L_2$ 相の界面での形態は、Cu-Pb 合金特有のもので、後述するように Cu-Pb 合金を一方向凝固した際の偏晶凝固界面においても同様に観察された。　しかし、Al-In 合金では観察されなかった。

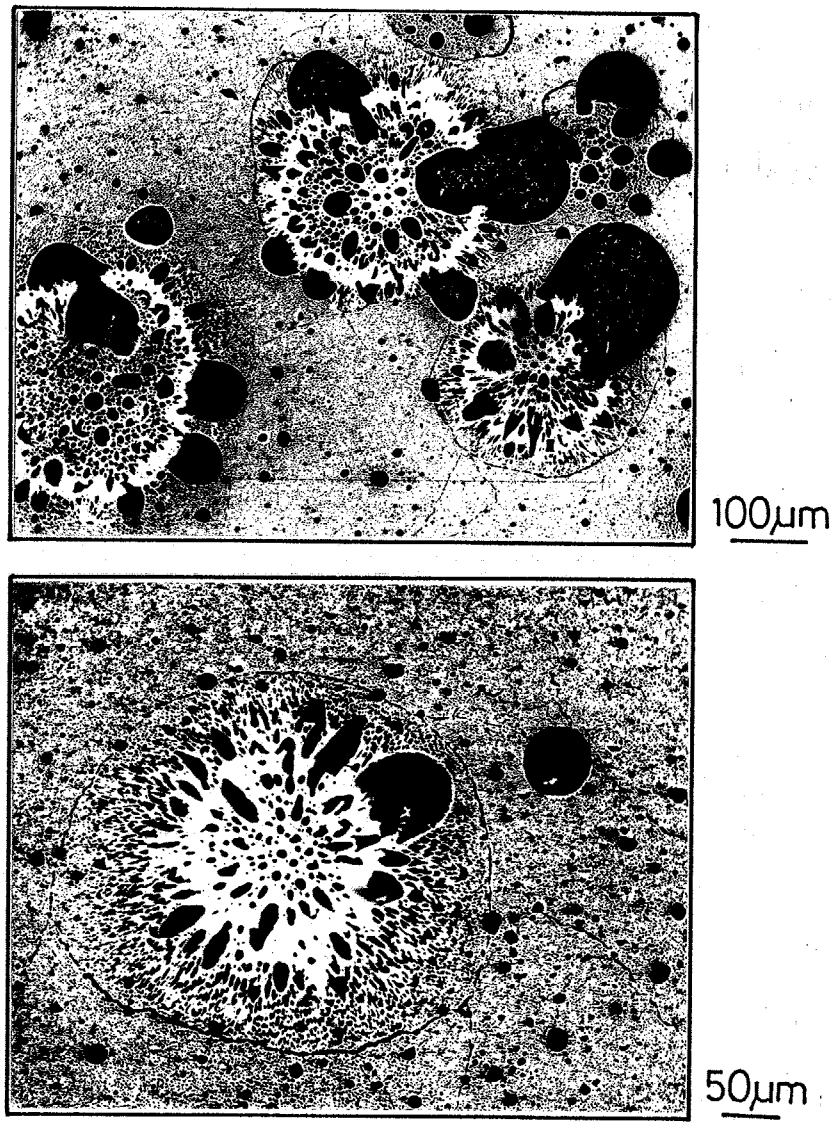



Fig. 2.15 Interaction between growing spherical monotectic cells and $L_2$ droplets formed by the liquid separation in hyper-monotectic Cu-Pb alloys.

## 2.4 小括

偏晶凝固挙動を明らかにするために偏晶、過偏晶および亜偏晶組成のAl-InならびにCu-Pb合金を自由凝固させ、偏晶凝固組織の形成過程を観察した。

偏晶あるいは過偏晶組成合金における偏晶凝固は、晶出した固相が同時に分離生成する$L_2$相を包含しながら球状に成長することにより進行する。その結果、$L_2$相は固相の中心から放射状に分布して偏晶凝固における特有の組織形態を呈する。Al-In合金では、In富な$L_2$相はAl固相中に粒状あるいは棒状の形態で、微細かつ規則的に配列し、またその分布の様式は凝固終了後もあまり変化しない。一方、Cu-Pb合金の場合には、Cu固相中のPb富な$L_2$相の形態ならびにその分布は不規則である。また偏晶凝固区間中およびその後の冷却過程において、これらの$L_2$相が凝集し、粗大化するため$L_2$相の形状ならびに分布挙動の変化が顕著である。

亜偏晶組成合金の凝固に際しては、まず初晶がデンドライト状に晶出する。続いて偏晶反応により晶出する固相は、残留融液中に新たに核生成することなく、この既存の初晶デンドライト上にデポジットし、その結果、固相の晶出と同時に分離生成する$L_2$相は、これらのデンドライトアーム間隙やセル間隙に位置する。従って、亜偏晶組成合金の偏晶凝固組織は、初晶の大きさや形態に依存し、本質的な偏晶凝固は行われない。

# 第3章　一方向凝固したAl-In合金の偏晶凝固組織とその形成機構

## 3.1　はじめに

偏晶反応は、反応生成物のひとつが液相であることを除けば共晶反応と類似していることから偏晶合金を一方向凝固することにより方向性をもった複合組織が得られる可能性があり、これまでにBi-Se[17]、Cu-Pb[3][4][13]、Al-Bi[6][7][14]およびAl-In合金[5][14]の一方向凝固組織が示されている。　このうちBi-Se、Al-Biおよび Al-In合金に関しては比較的小さな凝固速度で一方向凝固することにより棒状あるいは繊維状複合組織が形成することが報告された。

Al-In合金の一方向凝固組織に関しては、最近、Grugelら[5]が温度勾配19000K/mのもと、$(1\sim5)\times10^{-6}$ m/sの凝固速度範囲で繊維状複合組織、$(5\sim10)\times10^{-6}$ m/sの範囲で粒状Inの配列組織が得られ、これ以上の凝固速度ではIn粒子のランダムな分散組織になるという興味ある報告を行い、またToloui ら[14]は、6000～14000K/mの温度勾配のもとで一方向凝固した合金においても同様の組織変化が起こることを示した。　しかし、これらの組織変化が起こる臨界の凝固速度は異なっており、また組織変化が起こる原因について明確な解釈はなされていない。　この点について明らかにするには、凝固速度とともに一方向凝固における重要な凝固パラメータである温度勾配が凝固組織形態に及ぼす影響について調べることが大切である。　一方、これまでの偏晶複合組織に関する報告のほとんどは完全に凝固させた試料の組織観察より成されたものである。　前章

で示したように、偏晶凝固の場合、反応生成物の一方の相は液相であるため、Cu-Pb合金ほど顕著ではないがAl-In合金においても偏晶凝固終了時と室温まで冷却された場合とでは$L_2$相の形状や分布が変化する。従って偏晶凝固組織の形成過程を明らかにするためには偏晶凝固の成長界面を凍結し、その後の組織変化を防いで、その時点での固相の形態ならびに$L_2$相の形状と分布の挙動を観察することが必要である。

そこで本実験では、まず偏晶組成のAl-17.5 mass% In合金を異なった温度勾配のもと、種々の凝固速度で一方向凝固し、偏晶凝固組織形態と凝固条件との関係を調べる。次にこれらの合金を成長途中で急冷し、偏晶凝固界面形態の観察を行って、種々の凝固条件における偏晶複合組織の形成過程について検討する。さらに偏晶複合組織の熱的安定性を調べ、偏晶凝固終了後の冷却過程における$L_2$相の形態変化を考慮してAl-In合金の偏晶凝固組織の形成機構を明らかにする。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 一方向凝固ならびに成長途中での急冷

広範囲の凝固条件で一方向凝固を行うためにFig. 3.1 (a)~(c)に示すような3種類の装置を使用した。Figure 3.1 (a)は、2.2.1.1で述べた方法により得た合金融液を銅製水冷チル板上に設置した内径25 mm、高さ150 mmの断熱性鋳型に注湯し、水冷チル板による優先的な熱抽出により、鋳型下端から上端へ向かって凝固させる装置である。保

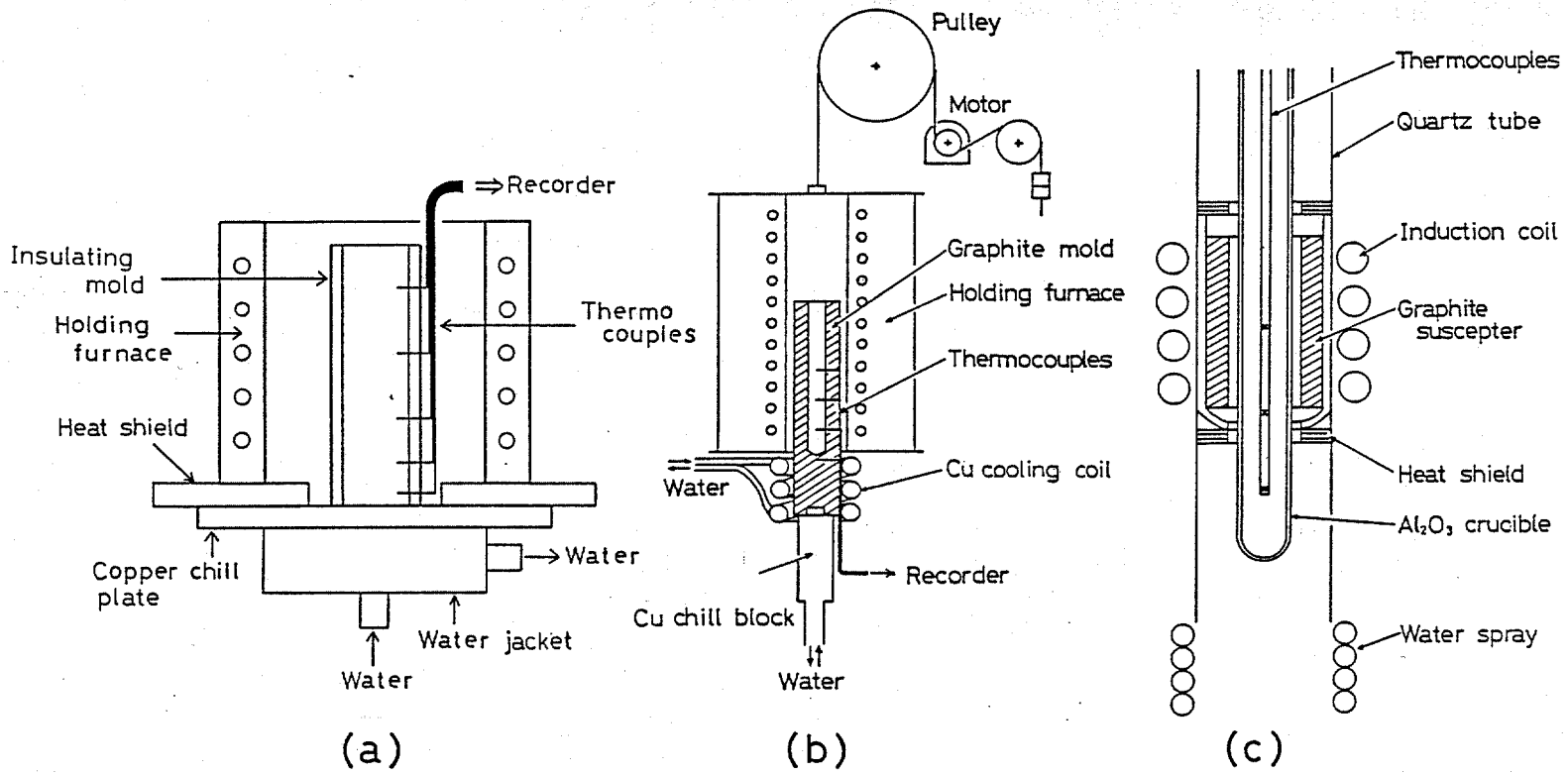



Fig. 3.1 Apparatuses for unidirectional solidification.

持炉によって773Kに加熱保持された断熱性鋳型の空間には下ル板から10～20mm間隔で5～6対のクロメル・アルメル熱電対が挿入されており、多ペン式自動記録計により各位置での冷却曲線を測定した。Figure 3.1 (b)は銅チルブロック上に固定した外径30mm、内径10mm、高さ100mmの黒鉛製の鋳型に別の炉で溶製した合金融液を注湯し、鋳型下端の銅チルブロックおよび可動式管状電気炉下部の水冷銅コイルによる優先的な熱の抽出と電気炉の引上げによって下方から上方へ一方向凝固させるものである。この場合も鋳型空間に3対、黒鉛鋳型中に1対のクロメル・アルメル熱電対を挿入し、各位置での冷却曲線を測定した。凝固速度は主として電気炉の引上げ速度を変えることによって制御した。この装置で得られる温度勾配は、引上げ速度が小さい場合に平均して500～1000K/mであった。一方向凝固途中での試料の急冷は、所定の位置の熱電対の示す温度が偏晶温度に達した時点ですばやく電気炉を引上げ、鋳型を取り外して、鋳型ごと室温の水に焼入れることによって行った。Figure 3.1 (c)は高周波誘導加熱を利用したもので、管状に加工した高純度黒鉛製のサセプターを使用している。この場合、予め合金融液を黒鉛製の円柱状鋳型に鋳造し、およそ150K/sの冷却速度で急冷して外径12mm、長さ90mmの円柱状の供試合金を得た。この供試合金を外径17mm、内径13mmの高純度アルミナるつぼ管に長さ約300mmにわたって挿入した。このるつぼ管を加熱帯を通して下方へ移動させ、挿入した合金を再溶解してるつぼ管内を完全に溶湯で満たした後冷却凝固させ、再びるつぼ管を加熱帯上方へ移動した。その後、るつぼ管を所定の移動速度で降下させ、試料下部からの放冷によって一方向凝固させた。凝固条件はるつぼ管空間に挿入した外径5mmの高純度アルミナ製保護管内に設置した3対のクロメル・アルメル熱電対によって測定した。この装置では、サセプターの長さを変えることにより、2000～

6000 K/m の温度勾配が得られた。 なお (b) および (c) での実験はアルゴン雰囲気のもとで行った。 一方向凝固途中での試料の急冷は、所定の位置の熱電対の示す温度が偏晶温度に到達した時点でるつぼ管を装置下部に設置した水スプレー中へすばやく移動する方法もしくはすばやく試料下部へ移動したるつぼ管をファンにより強制冷却する方法により行った。

本実験における (a), (b) および (c) の一方向凝固によって得られた凝固速度および温度勾配の範囲は各々 $0.28 \times 10^{-6}$ m/s ～ $11.1 \times 10^{-3}$ m/s および 500 K/m ～ 8500 K/m であった。

### 3.2.2 組織観察

前述のようにして一方向凝固した試料をグラインダーカッターを用いて凝固方向に平行な中央断面で切断し、一方を縦断面組織観察、他方を横断面組織観察に使用した。 凝固の途中で急冷を行った試料に関しては、試料縦断面を研摩後、塩化第二銅水溶液を用いてマクロ腐食を行い、凝固界面の位置を確認した。 凝固組織の観察には光学顕微鏡を使用した。 また凝固界面形態の観察には SEM を使用し、主として反射電子像 (BEI) 観察を行った。

### 3.2.3 In 濃度の測定

偏晶複合組織の In 濃度は、凝固方向に垂直な断面に現われている Al マトリクス中の In 相の量を点算法により測定し、これを重量% に換算して求めた。 測定は 200 倍で撮影した反射電子像のネガフィルムを万能投影機で 10 ～ 20 倍に拡大し、投影機のスクリーン上に 10mm 方眼のメッシュをあてて総交点数に対して In 相が占める交点数を測定した。 この時の総交点数は 2000 以上とした。 一方、偏晶凝固界面前方の急冷された液相

の濃度はEPMAを用いて測定した。　AlとInは急冷しても互いにほとんど固溶せず、Alマトリクス中にIn相粒子が分散した組織となるため点分析では場所によって大きなIn濃度の差が生じる。　そこでビームをおよそ500μmの幅で凝固界面と平行にスキャンさせ、凝固界面から液相側へライン分析を行った。　分析条件は加速電圧25kV、吸収電流量$4\times10^{-8}$Aで行い、InのLα線を分光結晶PETを用いて測定した。　なお標準試料として合金融液を黒鉛製の鋳型に鋳造して作成したAl-10, 12.5, 15, 17.5および20 mass% In組成の各合金を使用した。　これらの合金の組織は、合金融液をFig. 3.1 (c)の水冷シャワーで冷却した場合に得られる組織と同程度にAlマトリクス中に微細なIn相粒子が分散した組織となっている。

### 3.2.4　熱処理

一方向凝固によって得られる偏晶複合組織は、偏晶反応終了後の冷却過程において長時間高温領域に滞留する。　そこでこの過程における偏晶複合組織の熱的安定性を調べるために、試料を偏晶温度より9K低い903Kに保持した電気炉中で、アルゴン雰囲気のもと種々の時間加熱後、水中に焼入れてそれらの組織変化を観察した。

# 3.3 結果および考察

## 3.3.1 Al-In合金の一方向凝固組織に及ぼす凝固条件の影響

### 3.3.1.1 一方向凝固組織に及ぼす凝固速度の影響

Al-17.5 mass% In 偏晶合金において、凝固速度が大きい場合には Fig. 3.2 に示すように白地のAlマトリクス中に微細なIn粒子（このIn粒子は偏晶凝固時においてはIn富な$L_2$液相であったので、今後これを$L_2$相粒子と呼ぶ）が分散した組織が得られる。凝固方向に平行な断面において$L_2$相粒子は鋳塊の下から上へ凝固方向に沿って不連続に並んでおり、また偏晶セル境界には不定形の$L_2$相が観察される。凝固速度が減少するにつれて$L_2$相粒子の径は大きくなり組織は粗大になるが、その分布に規則性は見られない。Alマトリクス中への$L_2$相粒子の微細分散は、同様に大きな凝固速度で一方向凝固したAl-BiおよびAl-Pb偏晶合金においても観察された。

また組成がわずかに過偏晶の場合には、偏晶凝固に先立って二液相分離温度にお

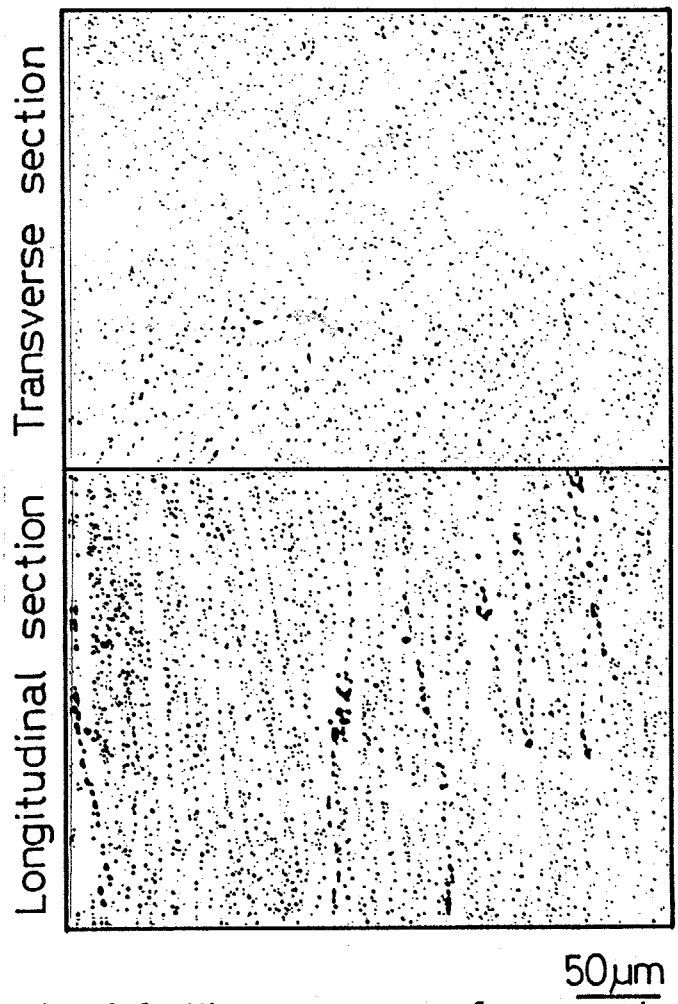



Fig. 3.2 Microstructures of monotectic Al-17.5 mass% In alloys solidified unidirectionally at a high growth rate. R = $3.7 \times 10^{-4}$ m/s, G = 8400K/m.

いて $L_2$ 相が分離生成し、これらは下方から上方に向かって進行する偏晶凝固界面に順次取り込まれて Fig. 3.3 に示すように粗大な $L_2$ 相粒子が微細な $L_2$ 相の分散組織中に埋め込まれた組織となる。

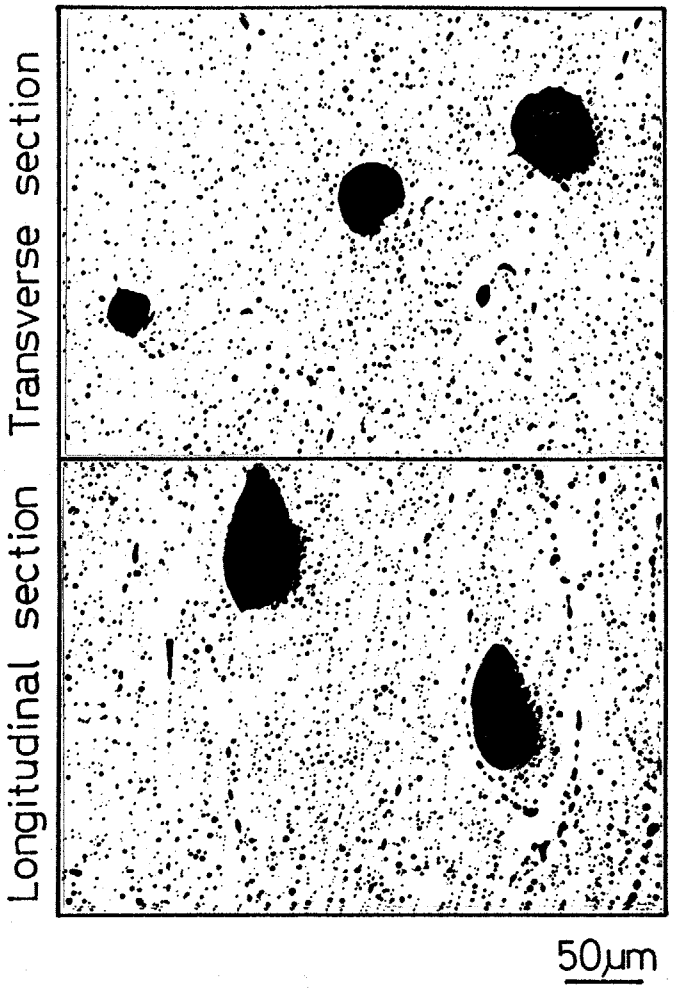



Fig. 3.3 Microstructures of hypermonotectic Al-20 mass% In alloys solidified at a high growth rate. R = 3.3 x $10^{-4}$ m/s, G = 1600K/m.

Figure 3.4 に偏晶組成の Al-17.5 mass% In 合金を 600～1000 K/m の比較的小さな温度勾配のもと、およそ $4\times10^{-6}$ m/s 以下の非常に小さな凝固速度で一方向凝固して得られた組織を示す。凝固速度が $3.1\times10^{-6}$ m/s では、$L_2$ 相粒子が凝固方向に沿ってほぼ等間隔で並ぶようになる。また セル境界には凝固方向に伸びた $L_2$ 相が不連続に存在しているのが観察される。凝固速度が $1.1\times10^{-6}$ m/s の試料では、凝固方向に平行ならびに垂直な方向に径の等しい球状の $L_2$ 相粒子が等間隔に配列した極めて規則的な組織が得られた。$L_2$ 相粒子の配列が非常に規則的であるため組織の観察面が凝固方向に平行あるいは垂直な面からわずかに傾いている場合には、写真に示すような帯状の組織や山形紋状の組織が現われる。$L_2$ 相粒子の横方向、すなわち凝固方向に垂直な方向への配列は、合金のマクロ的な成長界面形態に対応していると考えられる。従って Fig. 3.5 に示すよう

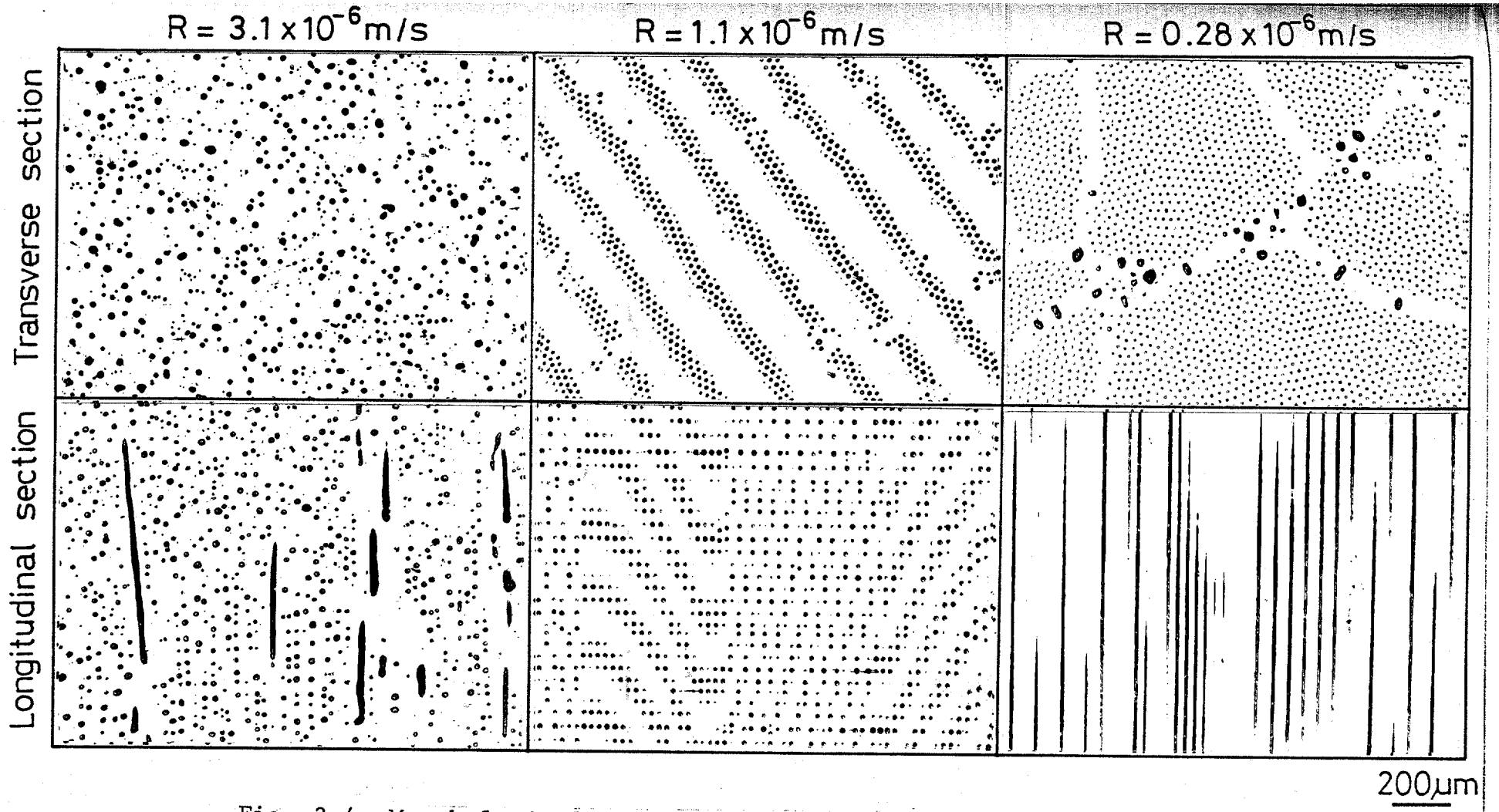



Fig. 3.4 Morphological change of Al-17.5 mass% In alloys solidified unidirectionally at low growth rates under temperature gradients of 600 to 1000K/m.

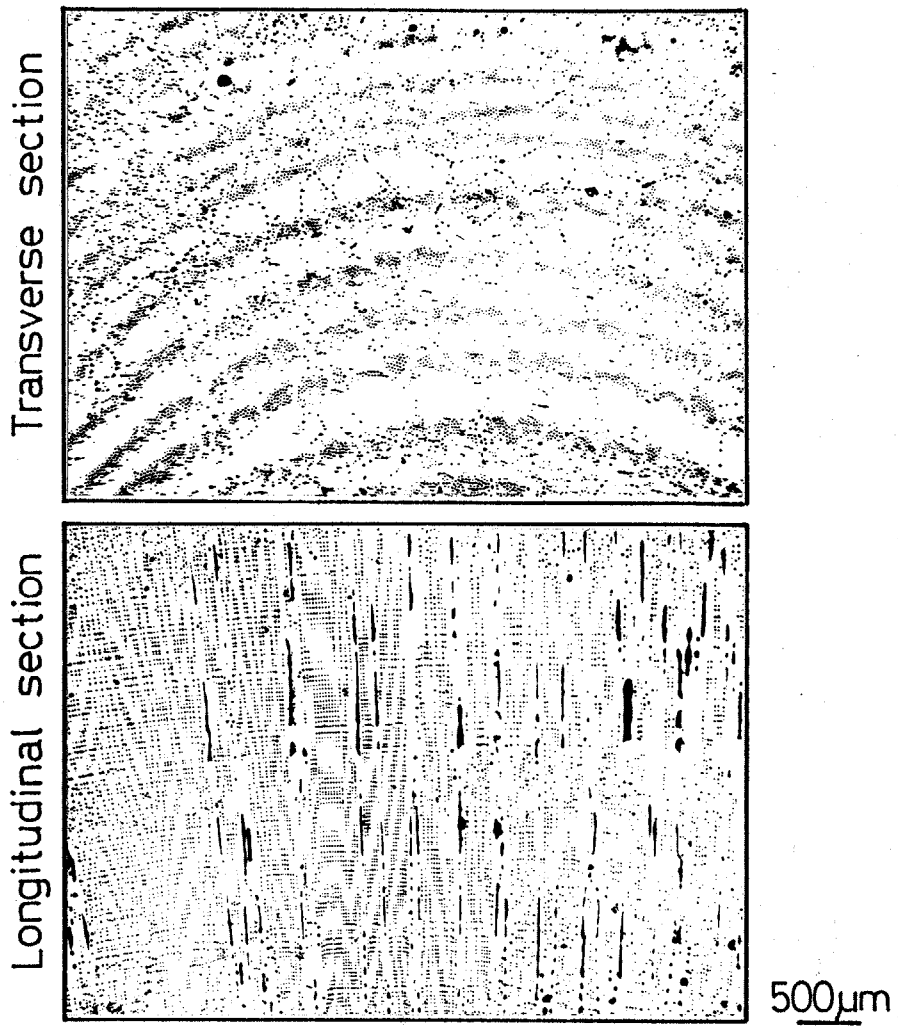



Fig. 3.5 The droplet arrays arranged in a concentric ring pattern.

に凝固方向に対して成長界面が液相側に向かいマクロ的に凸になっている場合には $L_2$ 相粒子の配列は曲率をもち、その場合、成長方向に垂直な断面には年輪のように $L_2$ 相粒子の帯が現われる。

$0.28\times10^{-6}$ m/s まで凝固速度が小さくなると規則的に配列した $L_2$ 相の繊維状複合組織が得られた。 偏晶セル境界の $L_2$ 相は繊維状の $L_2$ 相に比べて粗大で、試料横断面において円形あるいはレンズ形をしている。 これらの $L_2$ 相も成長方向に伸びてはいるが、その連続性は繊維状 $L_2$ 相に比べて悪く、断続的に形成されている。 従って横断面組織においては Fig. 3.6 に示すようにセル境界に $L_2$ 相が観察される場合とされない場合が生じる。

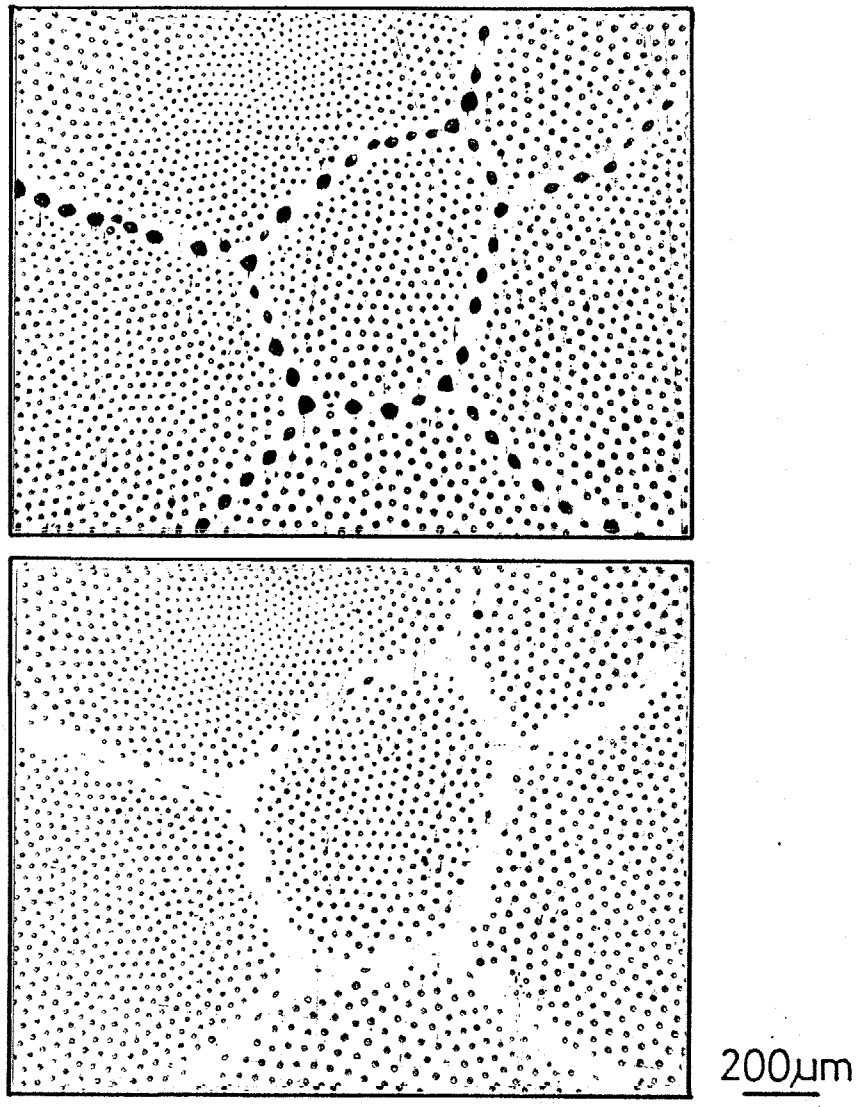



Fig. 3.6 Morphology and arrangement behavior of $L_2$ phase at monotectic cell boundaries.

一方、Alマトリクス中に規則配列しているL₂相繊維の表面はなめらかで、極めて直線性がよい。 このように600～1000 K/mの温度勾配のもとでは、およそ$1\times10^{-6}$ m/S以下の凝固速度においてAlマトリクス中に粒子状あるいは繊維状に規則配列した偏晶複合組織が得られる。

3.3.1.2　規則的な偏晶複合組織の形成に及ぼす温度勾配の影響

偏晶組成のAl-17.5 mass% In合金をより大きな温度勾配の5000 K/m ~ 6000 K/mのもとで一方向凝固させた場合には、最大$3.6\times10^{-6}$ m/Sの凝固速度まで繊維状複合組織が形成された。　Figure 3.7に凝固速度がそれぞれ$2.5\times10^{-6}$、$1.1\times10^{-6}$および$0.28\times10^{-6}$ m/Sの場合に得られた組織を示す。　このように温度勾配が大きくなると繊維状複合組織が得られる臨界の凝固速度が高凝固速度側に移る。

次に$L_2$相繊維の間隔λと凝固速度Rとの関係をFig. 3.8に示す。凝固速度が大きくなるにつれて繊維間隔は減少し、それらの対数プロットより得られる直線の勾配がほぼ−1/2であることから、規則的なラメラーあるいはロッド状の共晶組織[18][19]と同様にλとRは$\lambda \propto R^{-1/2}$ ($\lambda^2 R = const.$)で整理できる。　Figure 3.8には、温度勾配が2500 K/mの場合のλならびにGrugelら[5]（温度勾配19000 K/m）およびPotardら[15]（温度勾配2500 K/m）によって最近報告された λを合わせて示している。　これより同じ凝固速度で比べると、温度勾配が大きいほど繊維間隔が広がることがわかる。　規則共晶合金においては、ラメラーあるいはロッド間隔λは温度勾配Gに依存しないことが知られている。[20]　従ってこのような繊維間隔の温度依存性は、偏晶複合組織の特徴であると考えられる。　繊維間隔λを温度勾配と凝固速度の比 G/R値で整理するとFig. 3.9に示すようにひとつの直線上に乗り、$\lambda \propto (G/R)^n$, $n = 0.45$の関係が得られた。

3.3.1.3　粒子状配列組織と規則的な複合組織の崩壊

3.1で述べたようにGrugelらは19000 K/mの温度勾配のもとでは$5\times10^{-6}$ m/S以下の凝固速度で繊維状複合組織、$(5\sim10)\times10^{-6}$ m/Sの凝固速

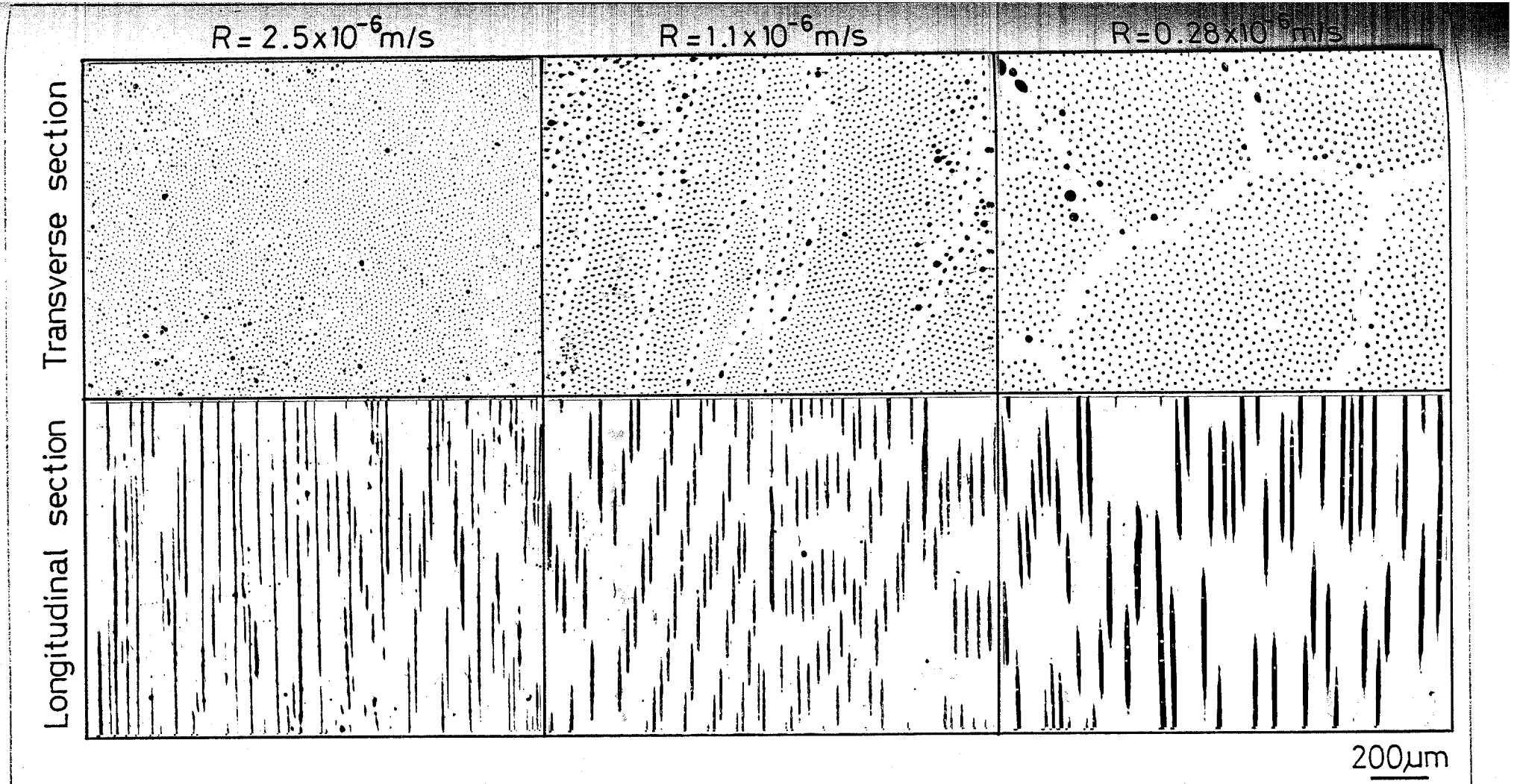



Fig. 3.7 Fibrous composite structures of Al-17.5 mass% In alloys solidified unidirectionally at various growth rates under temperature gradients of 5000 to 6000K/m.

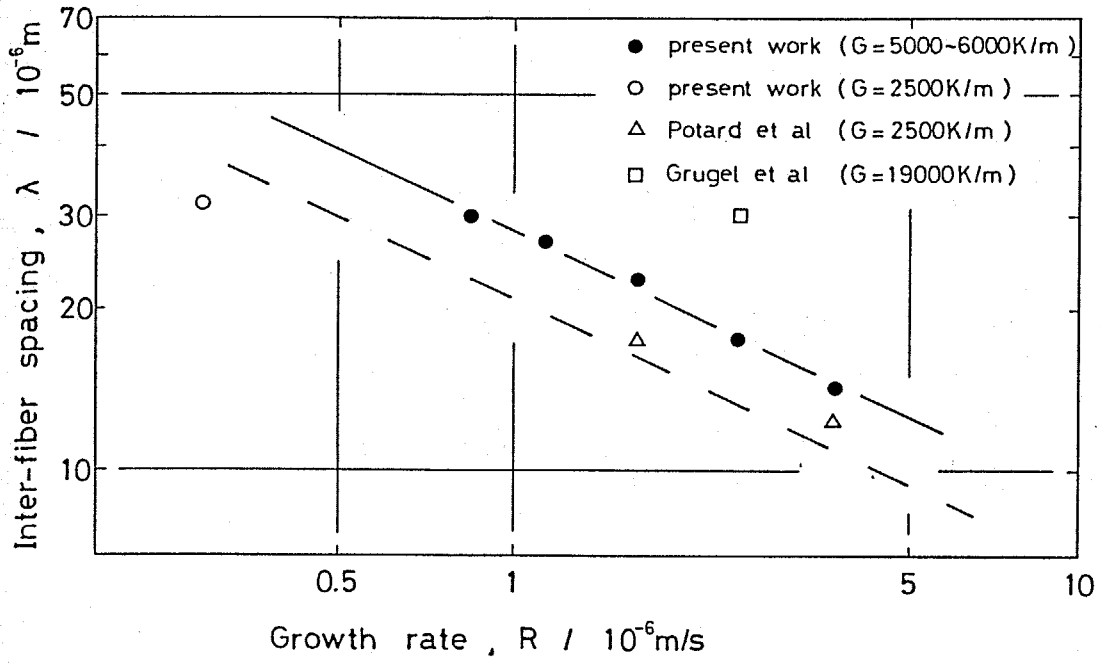



Fig. 3.8 Change in inter-fiber spacing with growth rate.

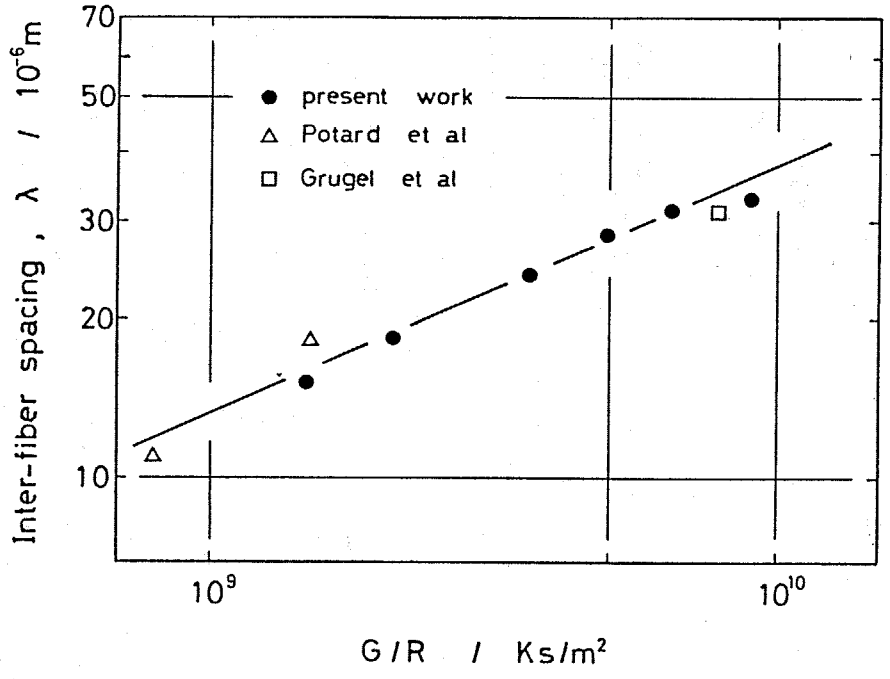



Fig. 3.9 Change in inter-fiber spacing with the ratio of temperature gradient G to growth rate R.

度範囲で粒子状$L_2$相の規則配列組織、$10\times10^{-6}$ m/s 以上で$L_2$相粒子のランダムな分散組織が得られたと報告している。[5] しかし、本実験においては繊維状$L_2$相と粒子状$L_2$相はしばしば混在し、特にそれは繊維状複合組織が得られる凝固速度範囲内の高凝固速度側で得られた試料において顕著であった。 また凝固速度$0.44\times10^{-6}$ m/s、温度勾配 < 600K/m の試料には、Fig. 3.10に示すように繊維から粒子への遷移が見られた。 ここでは粒子の配列組織が凝固方向に沿ったある限られた長さに渡ってのみ得られ、その前後には繊維状複合組織が形成されていることより、これは両組織形態の境界条件付近での凝固組織であると考えられる。 また$L_2$相粒子の配列ならびに$L_2$相繊維の分断は成長方向に垂直な同じ位置で起こっているため組織形態の遷移は偏晶凝固界面の形態とその進行挙動に関係していると考えられる。

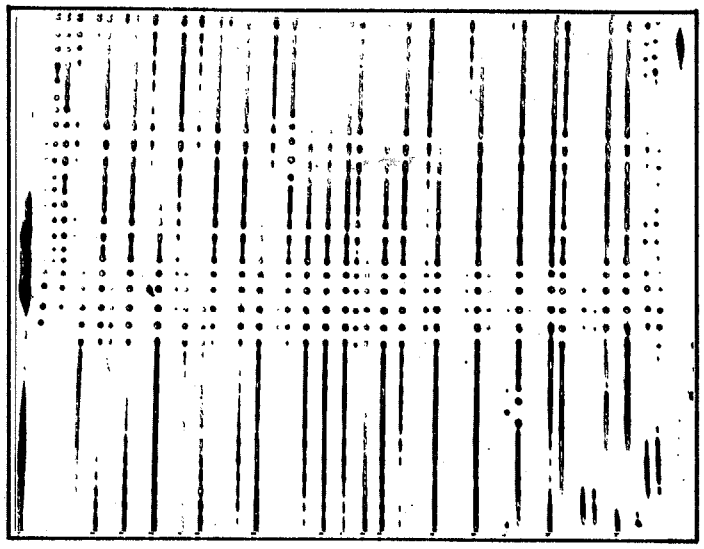



Fig. 3.10 Structural transition from fiber to droplet or droplet to fiber.

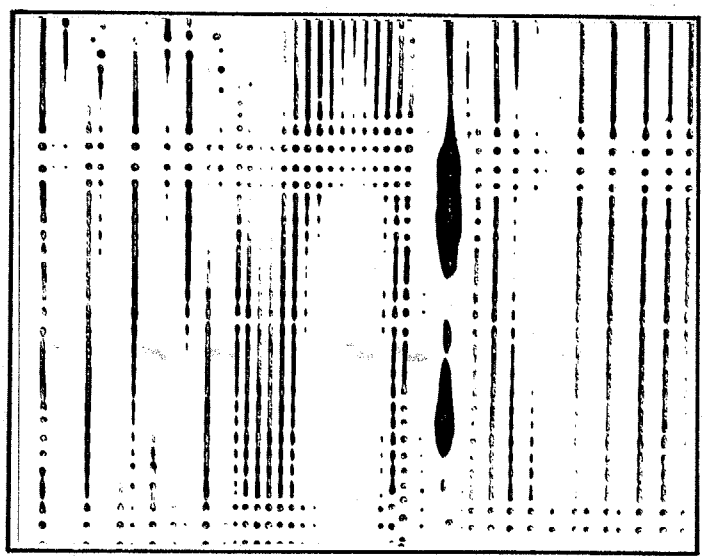



Fig. 3.11 Periodical perturbation and necking of $L_2$ fibers.

また Fig. 3.11 に示すように $L_2$ 相繊維と $L_2$ 相粒子の混在組織においては、$L_2$ 相繊維のくびれと分断の様子が観察される。 Grugel らは繊維状 $L_2$ 相のくびれと分断からは凝固方向に平行ならびに垂直な方向への規則性は生じ得ないと述べている。[5] しかし繊維のくびれはかなり規則的で、かつ近隣の繊維と同じ周期でくびれが生じている。 $L_2$ 相繊維は円柱状の液相の繊維であるから、偏晶反応終了後、共晶温度に至るまでの冷却期間中にその形態が変化することは十分に考えられ、$L_2$ 相粒子の規則配列組織が偏晶反応終了後の組織形態変化に起因する可能性は大きい。

凝固速度が $2.5 \times 10^{-6}$ m/s であっても温度勾配が低下すると $L_2$ 相粒子の規則配列組織となり、また Fig. 3.12 に示すようにセルによってはその配列が乱れてくるのが観察された。 そして凝固速度が $4.4 \times 10^{-6}$ m/s まで大きくなると細かい $L_2$ 相粒子がランダムに分散し、規則的な $L_2$ 相粒子の配列組織は得られなかった。

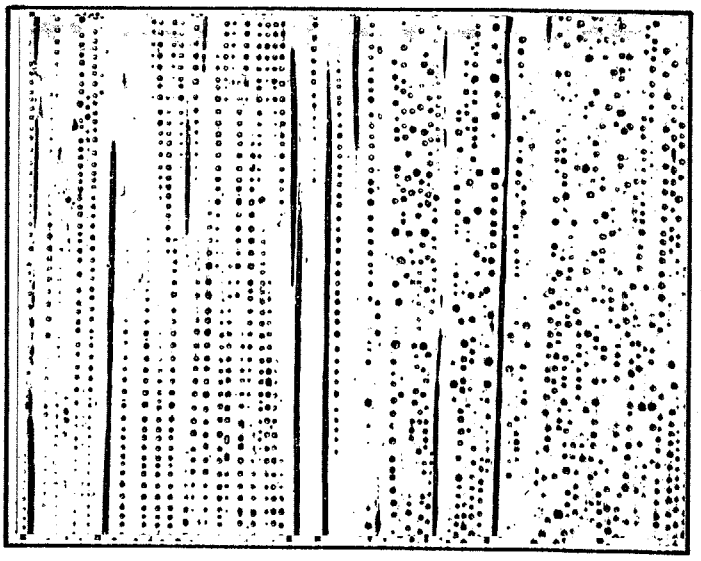



Fig. 3.12 Unidirectionally solidified structure in Al-17.5 mass% In alloys. R = 2.5 x $10^{-6}$ m/s, G = 4000K/m.

### 3.3.1.4　凝固組織と（温度勾配／凝固速度）との関係

本実験で得られた凝固組織形態を温度勾配 G ならびに凝固速度 R で整理すると Fig. 3.13 のようになる。すなわち規則的な繊維状あるいは粒子状配列組織はおよそ $1 \times 10^9$ Ks/m² 以上の G/R 値で凝固した場合に得られ、それ以下では規則的な複合組織は得られない。$10^{10}$ Ks/m² に近いような G/R 値では、繊維状複合組織が安定して得られるが、G/R 値が $10^9$ Ks/m² に近づくにつれて $L_2$ 相粒子の規則配列組織が混在するようになる。また G/R 値が $(1 \pm 0.5) \times 10^9$ Ks/m² の境界条件では Fig. 3.10 に示したような $L_2$ 相繊維と $L_2$ 相粒子の断続的な遷移が見られた。

G/R 値は一方向凝固において平滑な凝固界面の安定性を示すパラメータであり、Fig. 3.13 は偏晶複合組織の形成とその組織形態の遷移が凝固界面形態とその変化に依存することを示唆している。

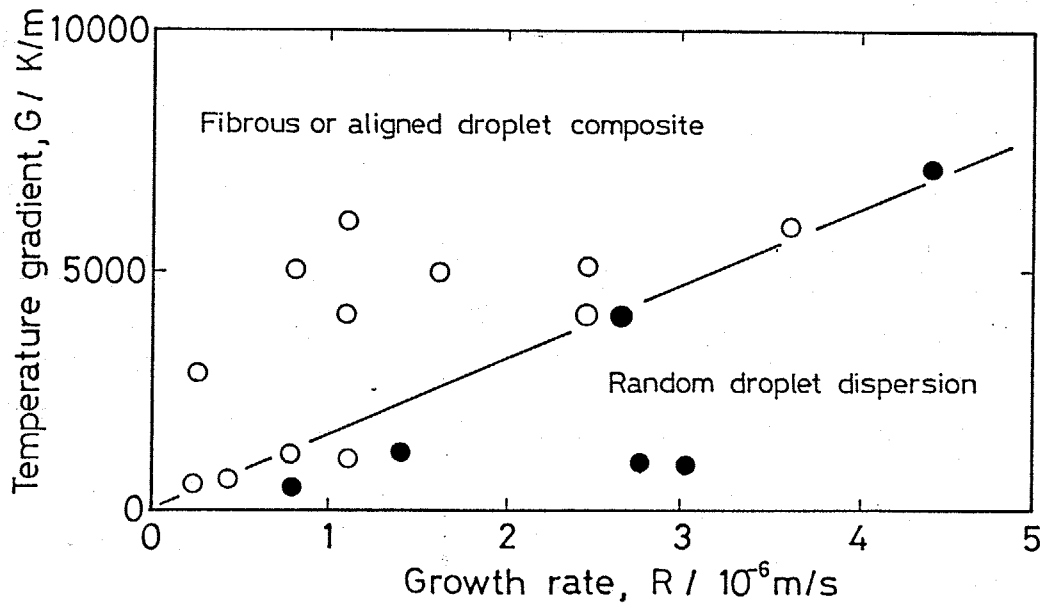



Fig. 3.13 Influence of temperature gradient and growth rate on the morphological change of the monotectic structure in Al-17.5 mass% In alloys.

## 3.3.2　Al-In合金における偏晶凝固組織の形成過程

### 3.3.2.1　繊維状複合組織の形成過程

Al-17.5 mass% In 合金を G/R 値が約 $2\times10^9$ Ks/m² より大きな条件のもとで一方向凝固した場合には、繊維状複合組織が形成する。Figure 3.14 ~ Fig. 3.16 は繊維状複合組織が形成される条件で一方向凝固し、その成長の途中で急冷を行って得られた Al-17.5 mass% In 合金の偏晶凝固界面の BEI 像である。　黒地が Al マトリクス、白い繊維状あるいは粒子状の相が In 富な $L_2$ 相である。　急冷された $L_1$ 液相は微細な $L_2$ 相粒子の分散組織となり、それまで成長していた繊維状複合組織と組織形態が一変するため偏晶凝固界面の形態が明瞭に観察できる。

Al 固相－$L_1$ 液相界面はほぼ平滑である。　$L_2$ 相繊維は凝固方向に沿って直線性良く整列しており、その先端は $L_1$ 相側にわずかに突出している。偏晶セル境界には粗大な $L_2$ 相が不連続に形成しているが、これらの先端も $L_1$ 相側に突出している。　G/R 値が、$8.9\times10^9$、$2.1\times10^9$、$1.7\times10^9$ Ks/m² と小さくなるにつれて Al 固相－$L_1$ 液相界面が波状的にゆらいでいるのが観察される。　このような凝固界面の状況は、ロッド状あるいはラメラー状共晶組織が形成される場合[19]と類似している。　ある定常状態で凝固が進行する場合には偏晶反応によって分離生成した $L_2$ 相（固相の生成によって排出された In 原子）は既存の $L_2$ 相繊維へと拡散し、そこへデポジットする。その結果、$L_2$ 相は Al 固相の成長と同時に成長方向へ伸びて繊維状を呈する。　Figure 3.14 ~ Fig. 3.16 のような凝固界面形態で凝固が進行する場合には、偏晶凝固においては反応生成物の一方が液相であるという違いはあるが、共晶合金と同様な拡散支配の成長機構で説明することが可能であろう。　このことは 3.3.1.2 で示したように温度勾配が一定の場

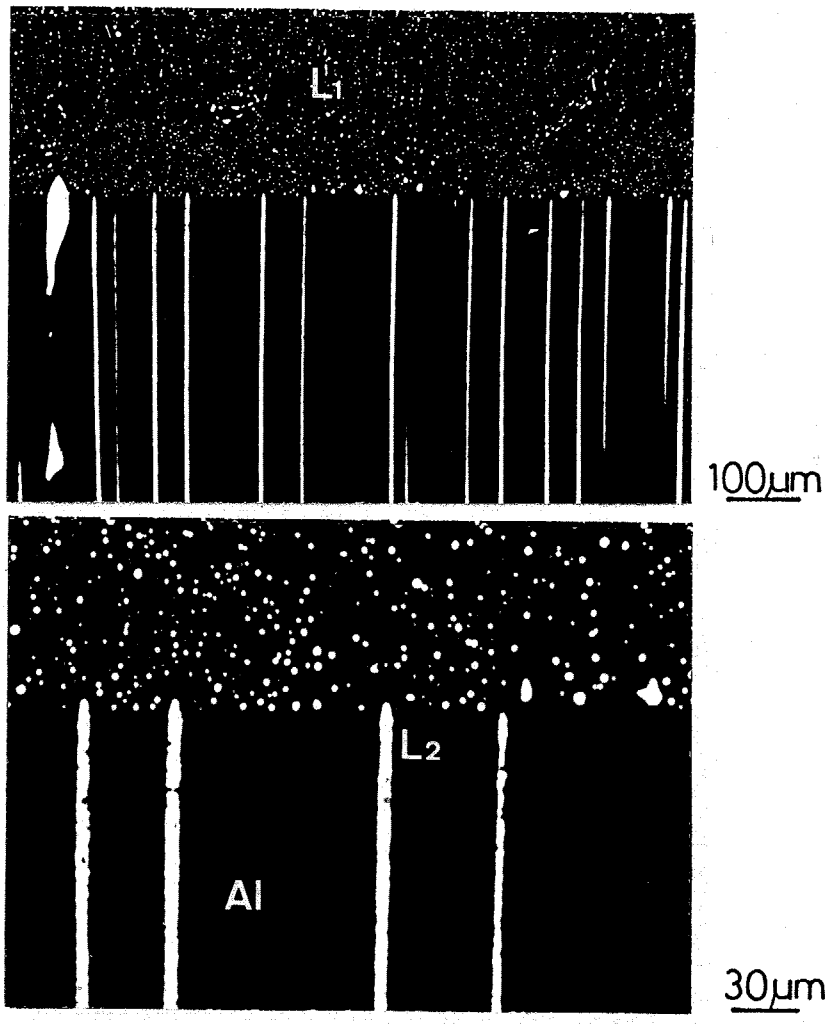



Fig. 3.14 Monotectic growth front morphology of fibrous composite in Al-17.5 mass% In alloys solidified unidirectionally. BEI.
R = 0.28 x $10^{-6}$ m/s, G = 2500K/m.
G / R = 8.9 x $10^{9}$Ks/$m^2$.

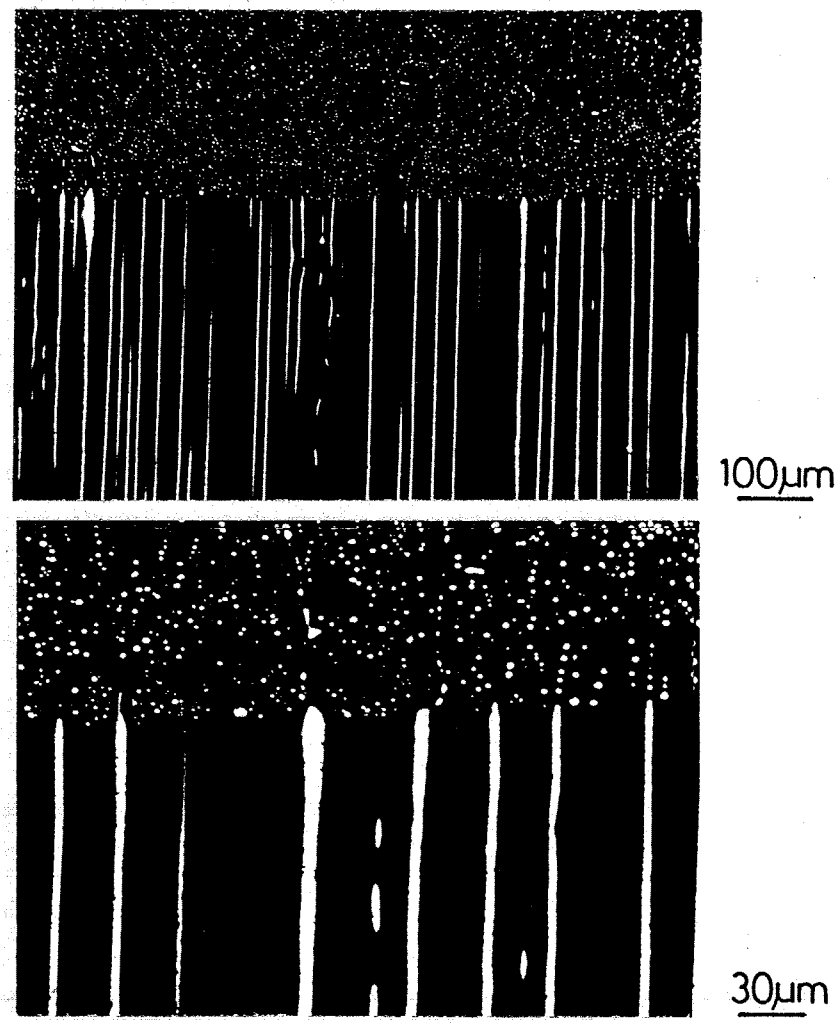



Fig. 3.15 Monotectic growth front morphology of fibrous composite in Al-17.5 mass% In alloys solidified unidirectionally. BEI.
R = 2.5 x $10^{-6}$ m/s, G = 5200K/m.
G / R = 2.1 x $10^{9}$Ks/$m^{2}$.

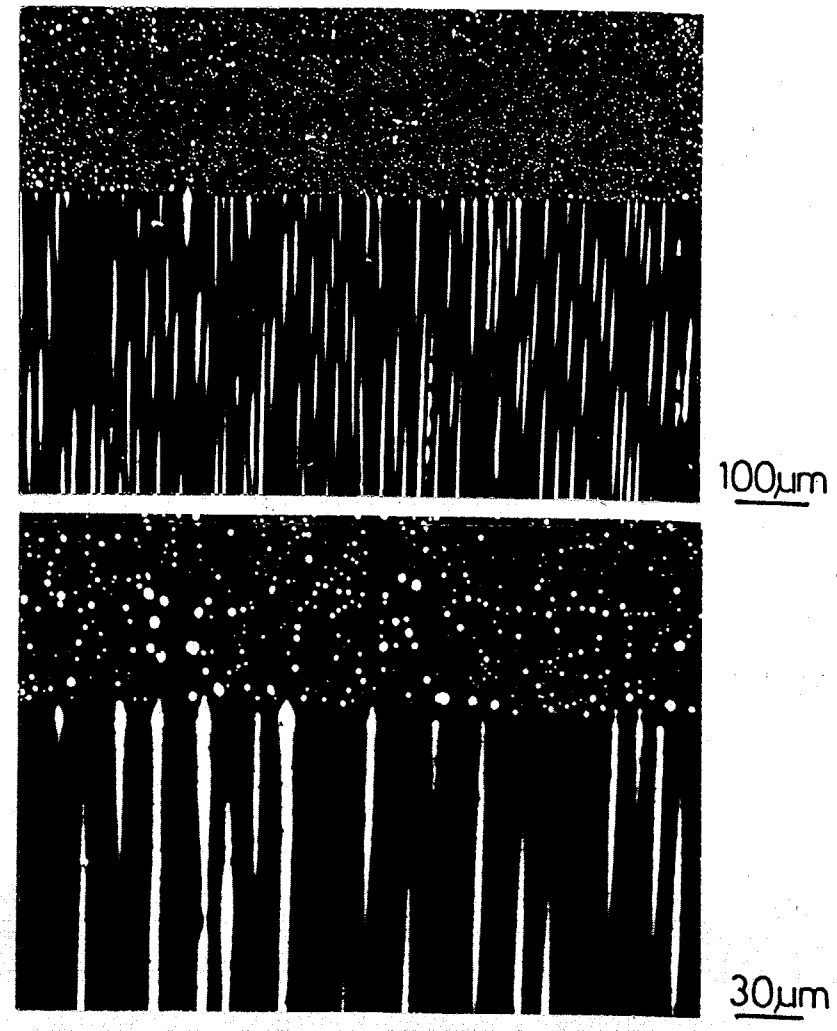



Fig. 3.16 Monotectic growth front morphology of fibrous composite in Al-17.5 mass% In alloys solidified unidirectionally. BEI.
R = 3.6 x $10^{-6}$ m/s, G = 6000K/m.
G / R = 1.7 x $10^{9}$Ks/$m^{2}$.

合、繊維間隔 $\lambda$ と凝固速度 $R$ との間に $\lambda \propto R^{-1/2}$ の関係が存在することによっても説明される。

Figure 3.17 は、偏晶凝固界面前方の $L_1$ 液相中における In 濃度の分布を示したものである。 図中●印は、点算法により測定した繊維状複合組織中の In 組成を示し、約 17.5 mass% In になっている。 急冷された $L_1$ 液相中の In 組成も界面前方においてほぼ一定で、17.5 mass% In を示した。 凝固界面から 100μm 程度までの領域においては、凝固界面凍結のための急冷操作の影響が避けられないが、このことを考慮しても界面前方に In の濃化領域は存在しないと考えられる。

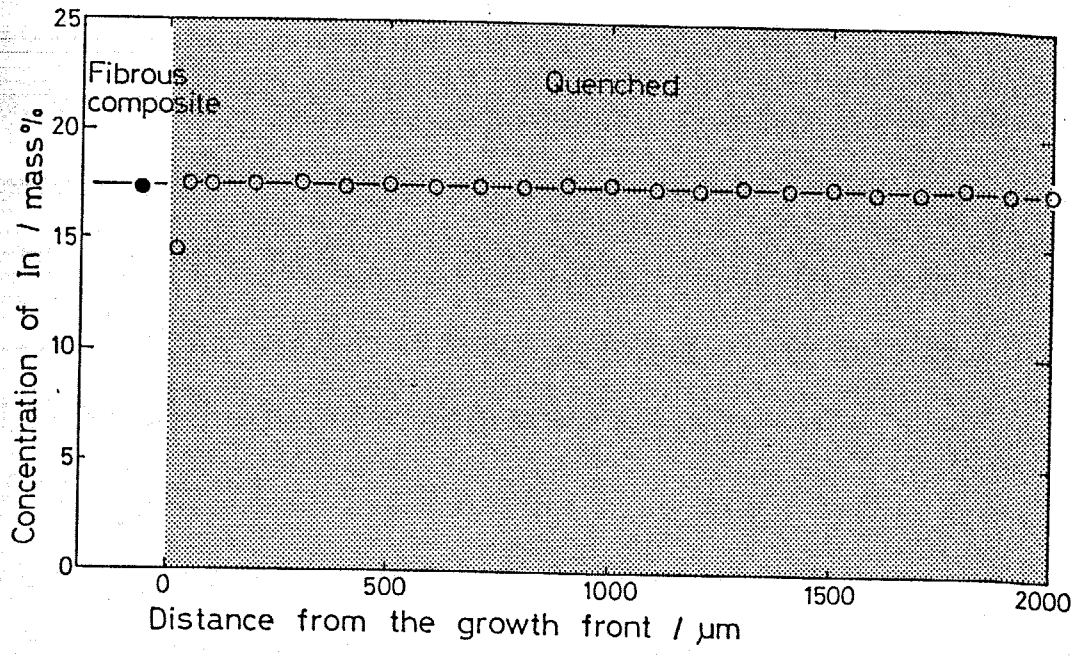



Fig. 3.17 Solute distribution in the vicinity of the monotectic growth front.

3.3.2.2　粒子状複合組織の形成過程

Figure 3.18 ～ Fig. 3.20 は G/R 値が組織形態遷移の境界条件である約 $1 \times 10^9$ Ks/m² で得られた凝固界面形態を示す。これらは $L_2$ 相の形態が繊維から粒子の配列組織へと丁度遷移した状態をとらえたもので、偏晶凝固により $L_2$ 相粒子の規則的な配列組織が形成することを実証するものである。この場合には、Fig. 3.18 に示すように Al 固相界面には細かい周期的なゆらぎが明瞭に観察される。$L_2$ 相は液相側へ突出せず、Al 固相が常に先行している。また凝固界面近傍においては $L_2$ 相粒子は球状ではなく“ろうと状”(*funnel-like*)の形態を呈している。

Figure 3.19 は Fig. 3.18 の前段階と考えられる組織で、界面に生成したくぼみ中に $L_2$ 相（In 原子のクラスター）が凝集しつつある様子を示している。このくぼみは界面前方への溶質 In の濃縮による組成的過冷却効果のため生じると考えられ、凝集した $L_2$ 相がろうと状の形態でこのくぼみの中に断続的に取り込まれている。界面のゆらぎおよびくぼみの形態が界面全体に渡って均一であるため、これらろうと状の $L_2$ 相は、成長界面に平行に規則正しく並んで形成する。偏晶反応により分離生成した $L_2$ 相（In 原子のクラスター）が既存の $L_2$ 相に凝集するにはある程度の拡散時間が必要である。従って $L_2$ 相の凝集する速度と Al 固相の成長速度が一致しない場合には、$L_2$ 相は凝集を終了しないうちに Al 固相中に取り込まれ、Fig. 3.20 に示すように Al 固相中には凝集したろうと状の $L_2$ 相と細かい粒状の $L_2$ 相が混在した状態となる。これら細かい $L_2$ 相粒子は、その後の冷却過程においてより大きなろうと状 $L_2$ 相粒へ拡散して消滅し、逆にろうと状の $L_2$ 相は粗大化かつ球状化して球状 $L_2$ 相粒子の規則配列組織が形成されると考えられる。

そこで偏晶反応終了後の冷却過程におけるろうと状 $L_2$ 相の球状化を確認するために、Fig. 3.20 の組織をもつ試料を偏晶温度より 9 K 低

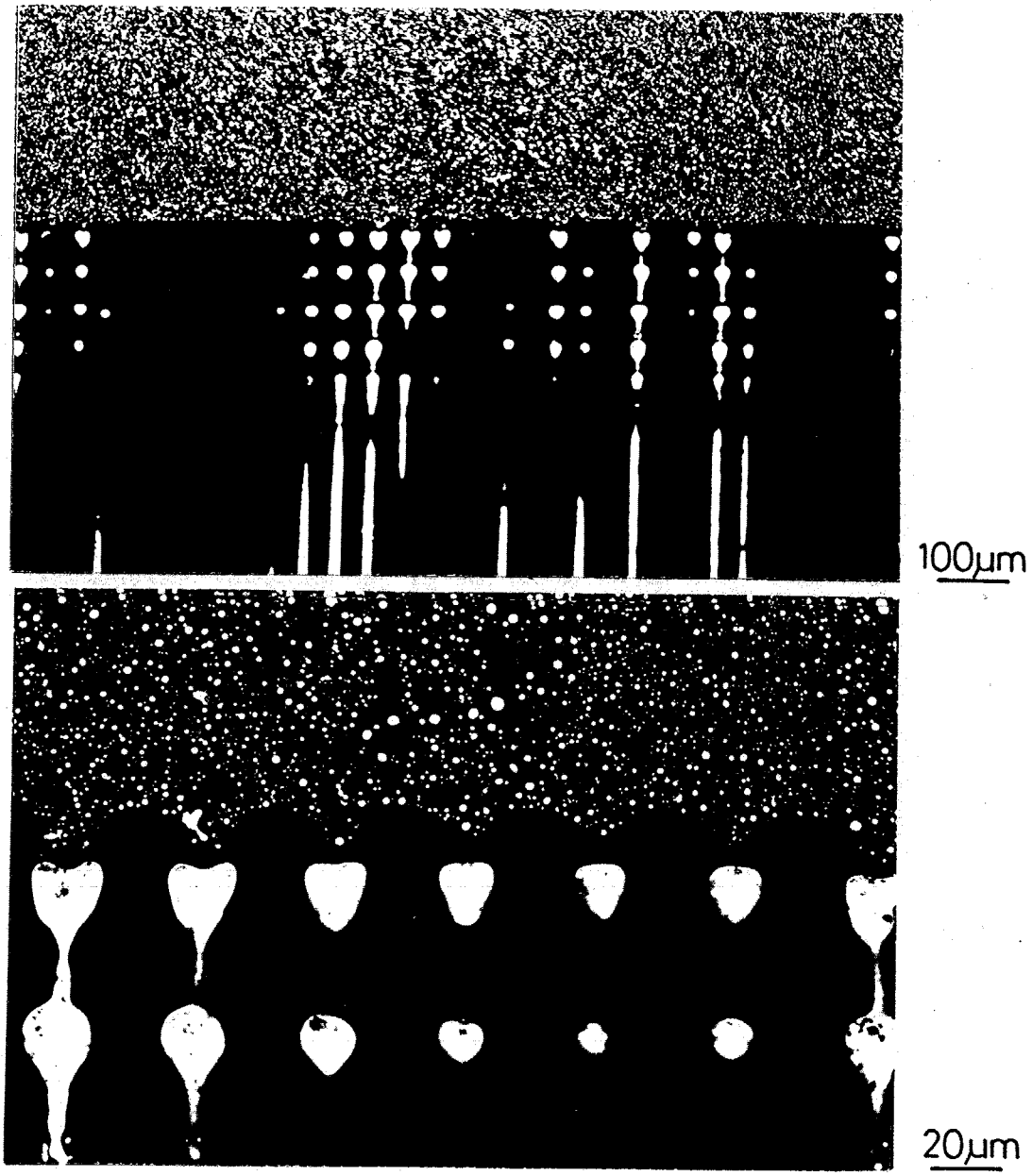



Fig. 3.18 Periodical oscilation of solid - liquid interface and formation of the regularly arrayed $L_2$ droplets. BEI.
R = 0.44 x $10^{-6}$ m/s, G = 400K/m.
G / R = 0.91 x $10^9$Ks/$m^2$.

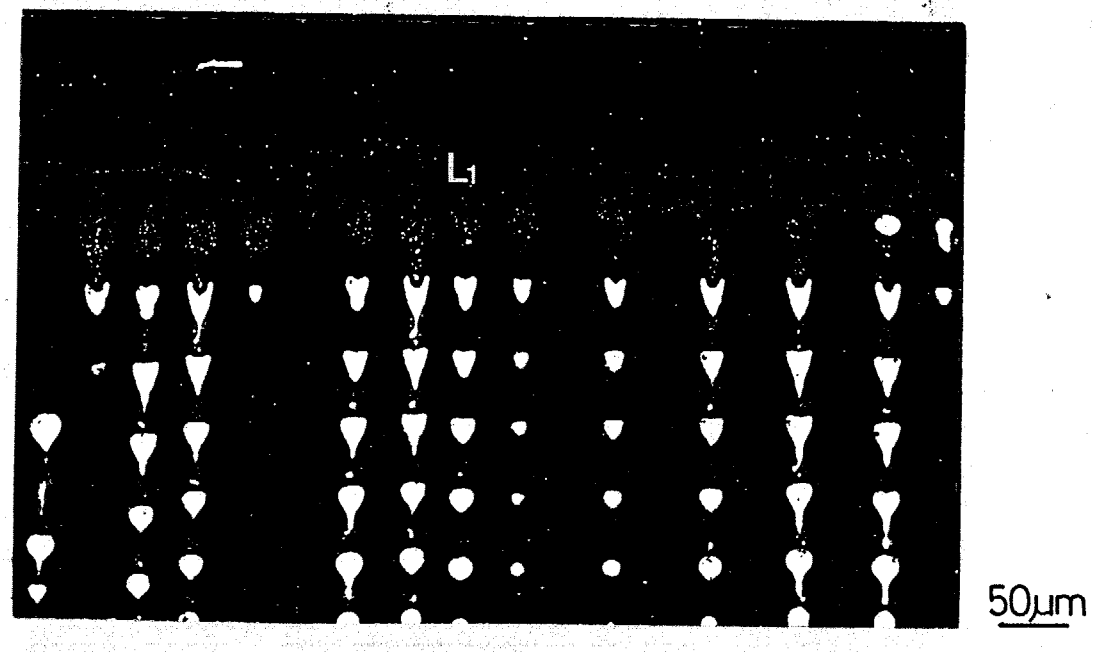



Fig. 3.19 Condensation and aggregation of $L_2$ constituent at the depressions formed in the finely and periodically perturbed growth front. BEI.

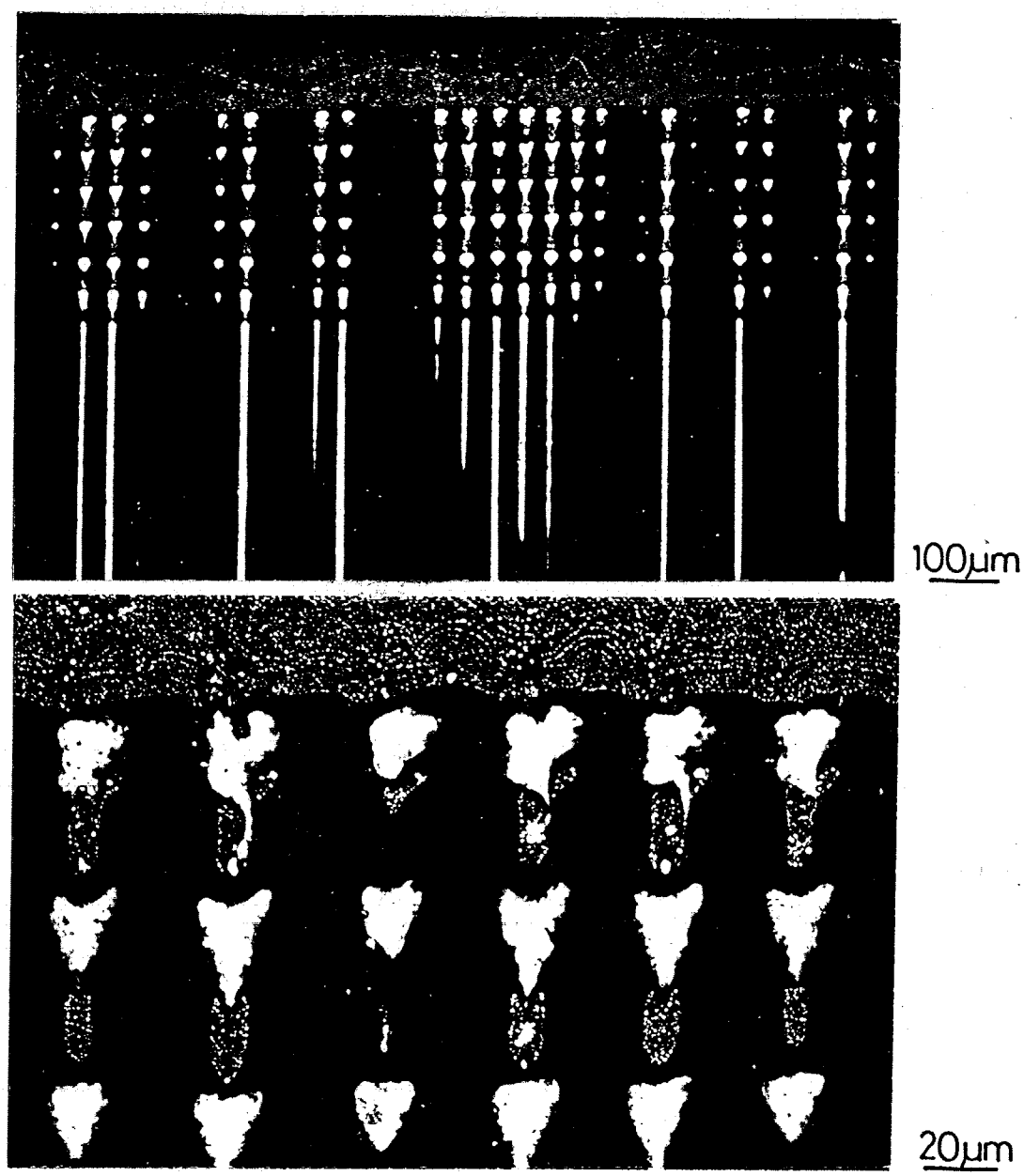



Fig. 3.20 Incorporation of coarse funnel-like $L_2$ droplets and fine $L_2$ droplets in growing Al matrix. BEI.

い903Kに3.6ks保持した。　その結果、予想されたように細かな$L_2$相粒子は消滅し、またろうと状の$L_2$相は球状化してFig. 3.21に示すように球状$L_2$相粒子の規則配列組織へと変化した。

3.3.2.3　平滑な凝固界面の崩壊に伴う$L_2$相粒子の分布挙動の変化

G/R値のわずかな低下によって凝固界面に形成したくぼみはFig. 3.22に示すように深くなる。　そして固-液界面の形状ゆらぎが大きくなるにつれてFig. 3.23に示すように$L_2$相粒子の成長界面に平行な面での整列性は乱れてくる。

G/R値が低下し、$10^8$ Ks/m²のオーダーになると凝固界面は乱れてAl固相が不規則に突出するようになり、Fig. 3.24に示すように偏晶反応により分離生成した$L_2$相は、特定な位置への凝集が進行しないうちにAl固相中へ取り込まれるようになる。　このような条件下ではもはや規則的な$L_2$相の分布は得られず、Alマトリクス中に$L_2$相が微細な粒状を呈してランダムに分散した組織となる。

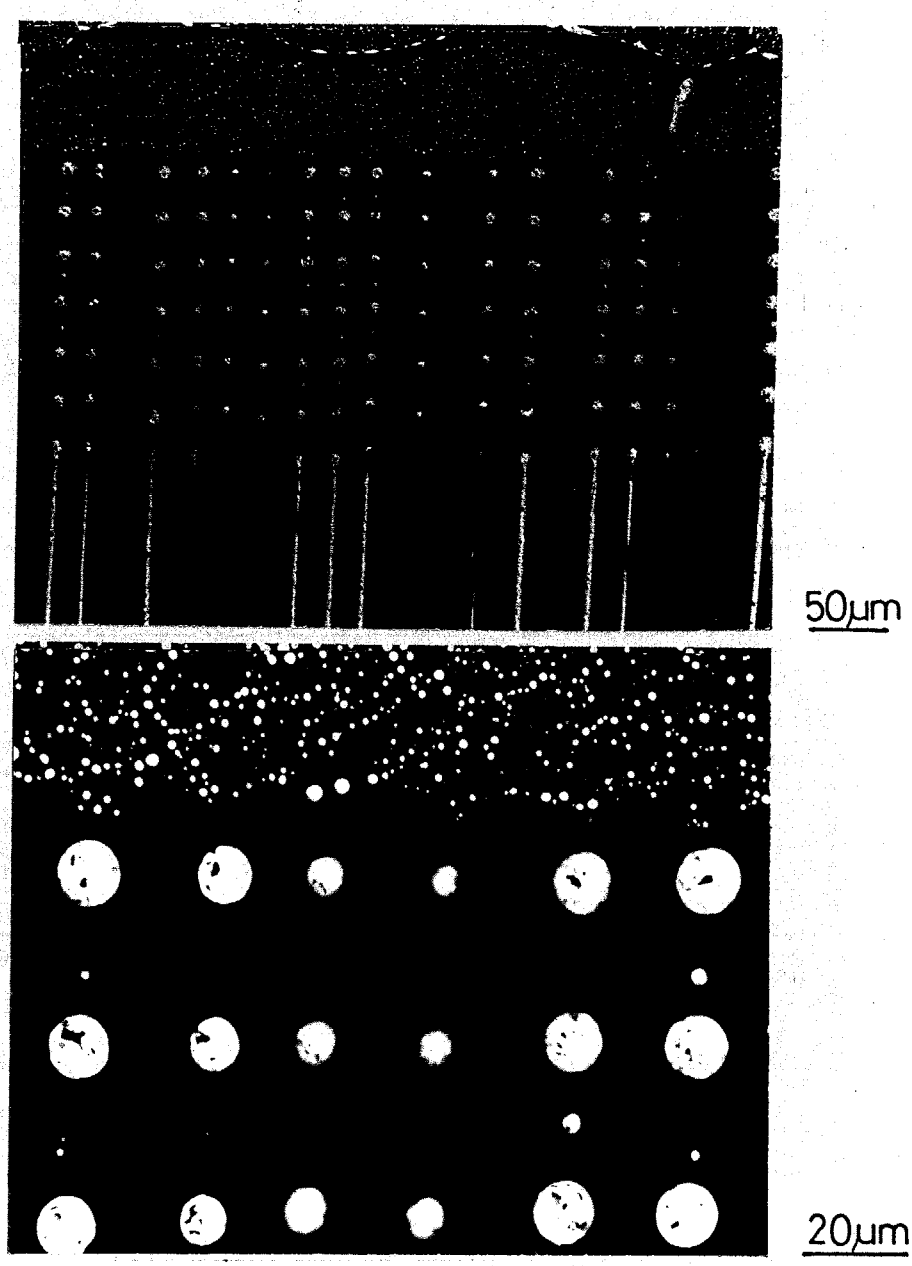



Fig. 3.21 Disappearance of fine $L_2$ droplets and spheroidizing of funnel-like $L_2$ droplets by thermal treatment at 903K for 3.6ks. BEI.

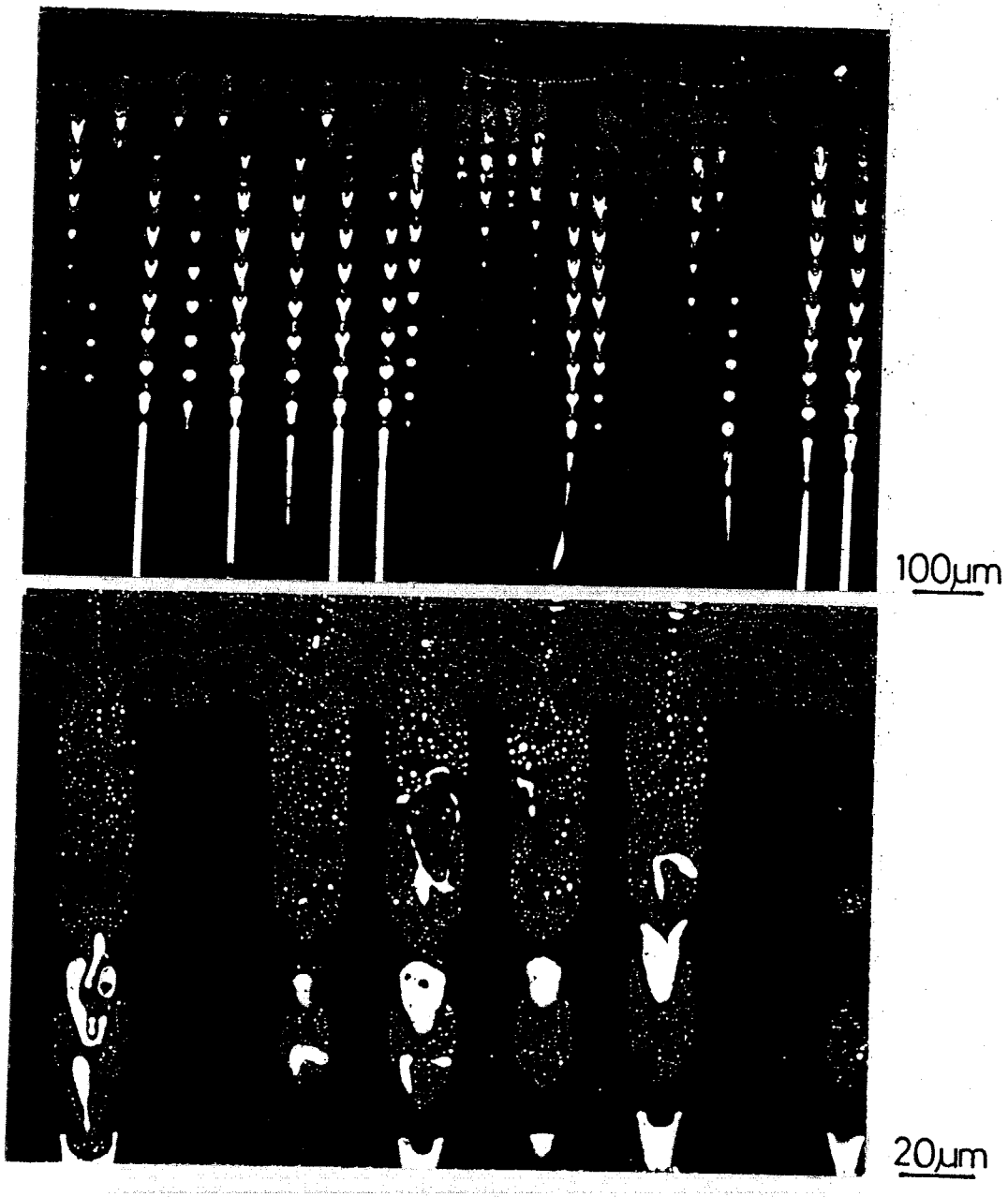



Fig. 3.22 Aggregation of $L_2$ constituent in the depressions and periodical formation of funnel-like $L_2$ droplets. BEI.

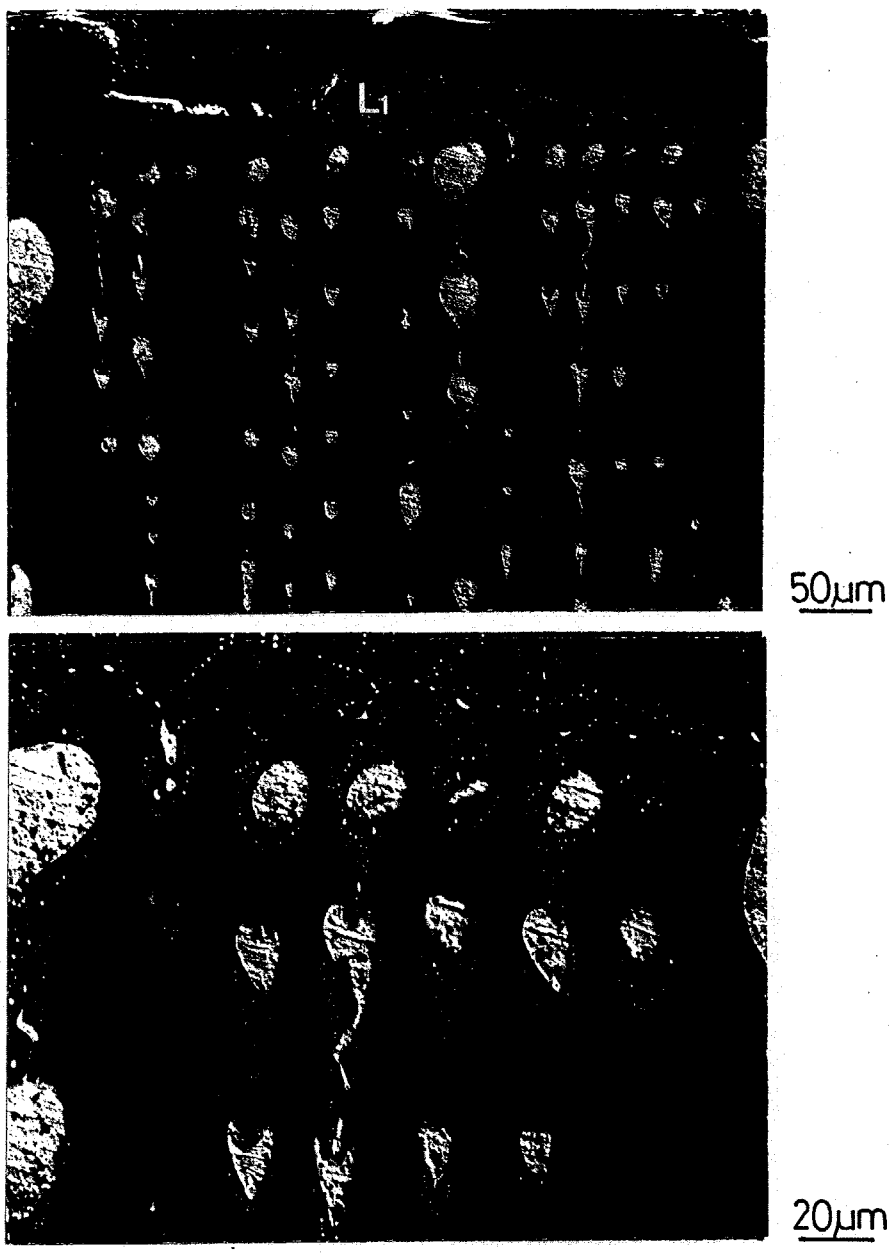



Fig. 3.23 Irregularity of the lateral arrangement of $L_2$ droplets enhances as decreasing G / R. BEI.

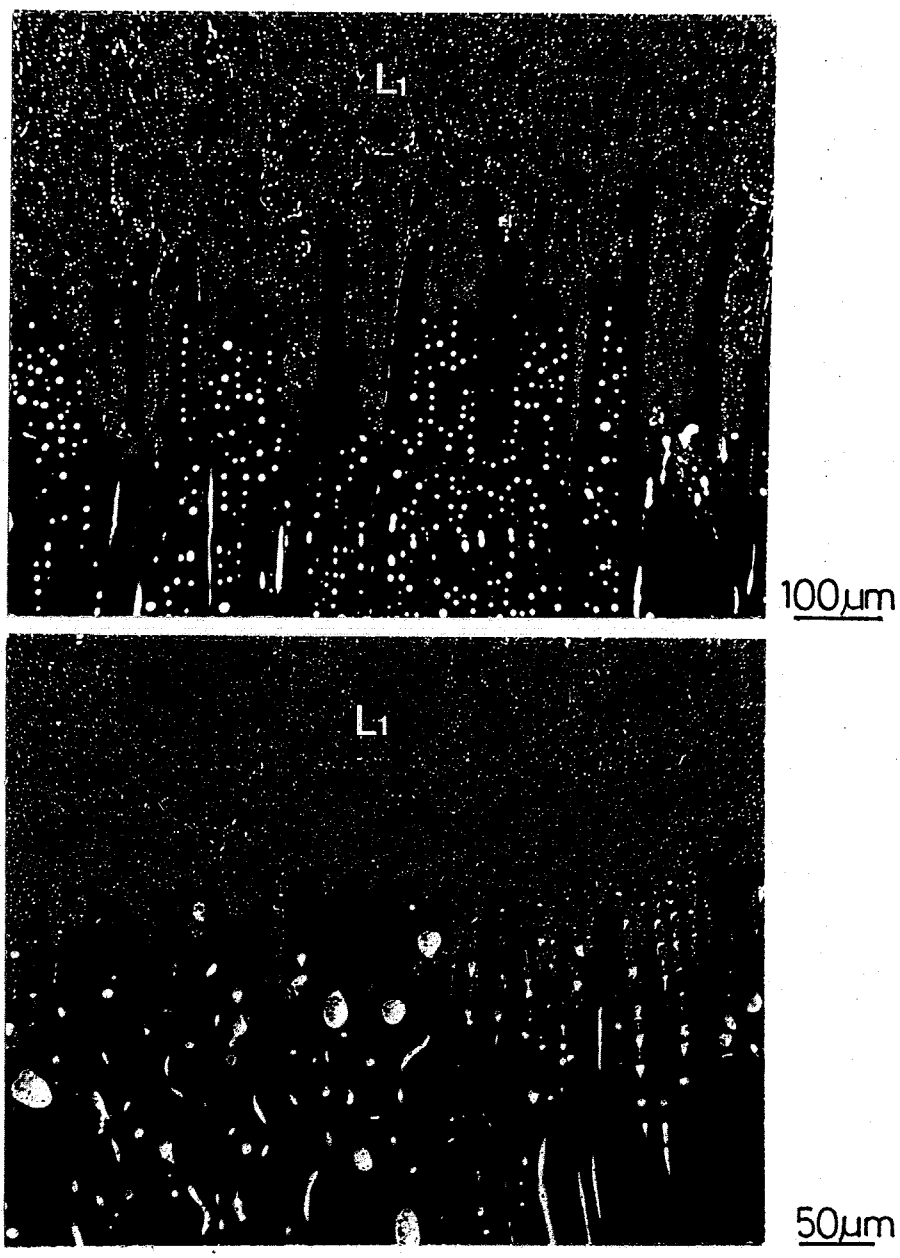



Fig. 3.24 Irregular monotectic growth front to form a random dispersion of $L_2$ droplets at low G / R. BEI.

### 3.3.2.4　$L_2$相繊維の組織不安定性に伴う粒子状配列組織の形成

Figure 3.25 (a)は G/R値が $4\times10^9$ KS/m² で一方向凝固させ、成長の途中で急冷を行った試料の光顕写真である。　この場合、凝固界面近傍では繊維状$L_2$相の配列組織となっているが、凝固界面から離れるにつれて粒子状の$L_2$相が混在し、さらに離れた位置では$L_2$相粒子の規則配列組織が得られている。　一方、Fig. 3.23 (b)は、(a)と同じ凝固条件で一方向凝固を行い、途中で急冷せずに室温まで冷却して完全に凝固を終了させた試料の組織で、試料全体に粒子状配列組織が得られている。　これらの組織は、$L_2$相繊維が偏晶反応終了後の冷却過程において$L_2$相粒子の配列組織へと変化することを示唆している。　この現象はより大きな凝固速度で得られた径の小さい$L_2$相の繊維状複合組織において顕著であった。　Figure 3.26 に$L_2$相繊維の直径と凝固速度との関係を示す。　凝固速度が増加するにつれて繊維径は減少し、繊維径 $d$ と凝固速度 R との間には $d \propto R^{-1/2}$ の関係が成り立つ。

$L_2$相繊維の安定性を調べるために種々の凝固条件で得られた繊維状複合組織を 1.8、3.6、7.2、10.8 および 14.4 KSの各時間、偏晶温度より9K低温の903Kに保持し、その組織変化を調べた。

Figure 3.27に加熱保持による組織変化の過程を示す。　このように$L_2$相繊維がくびれ、分断し、そのセグメントが球状化して

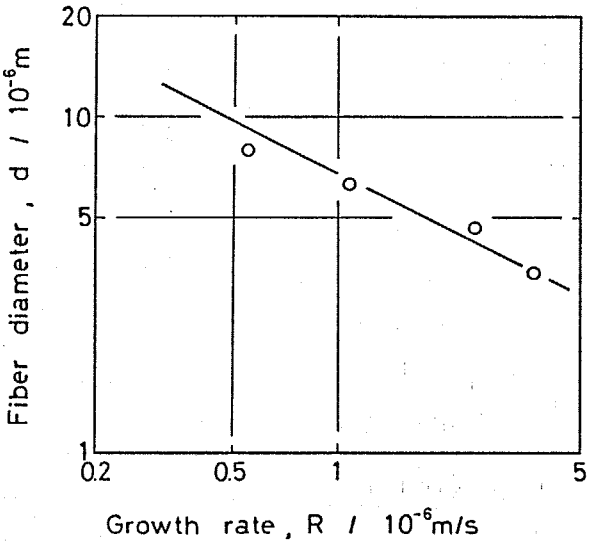



Fig. 3.26　Change in fiber diameter with growth rate.

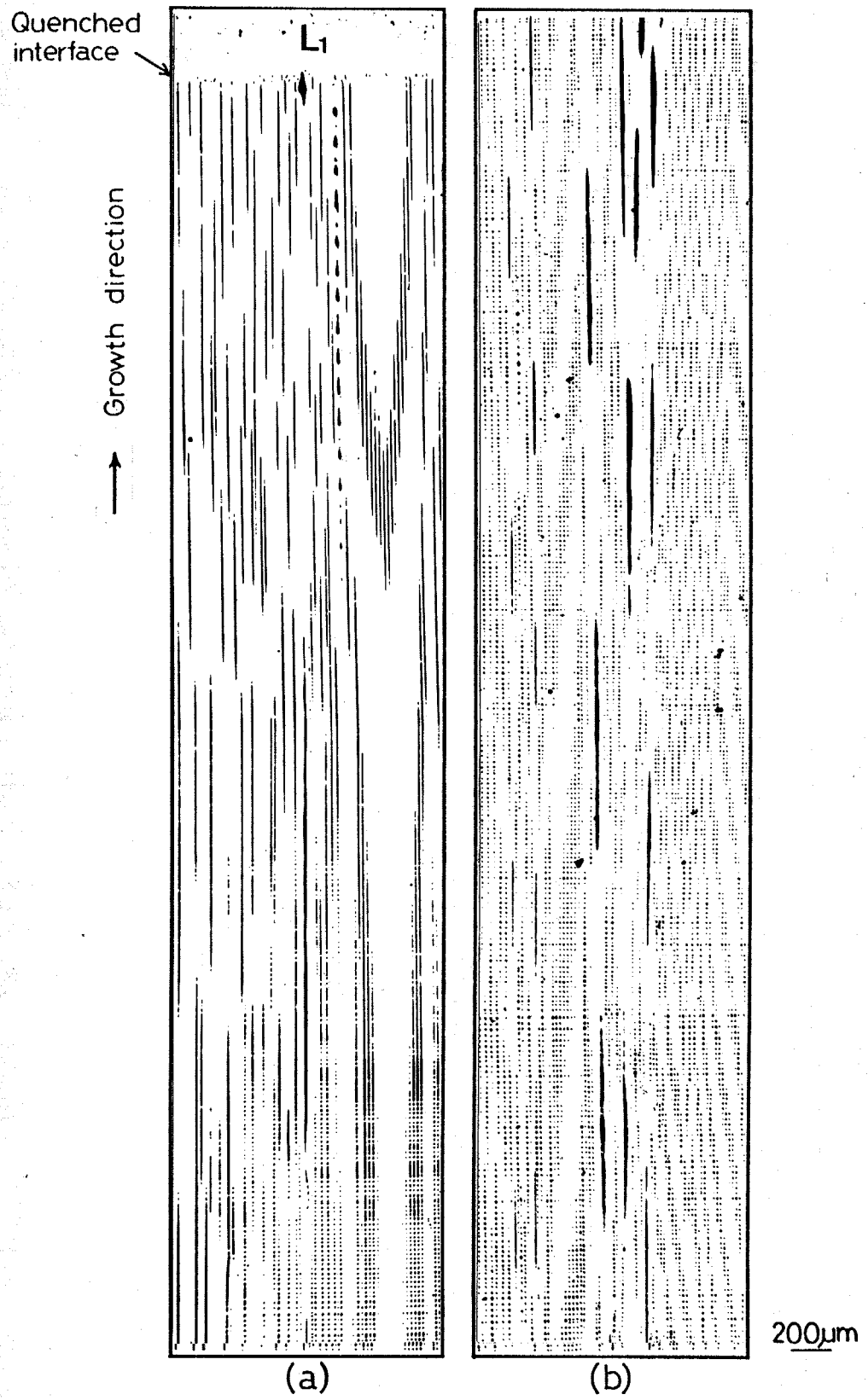



Fig. 3.25 Optical micrographs of unidirectionally solidified Al-17.5 mass% In alloys grown at G / R of 4 x $10^9$Ks/$m^2$.
(a) Quenched during growth.
(b) Cooled down to room temperature.

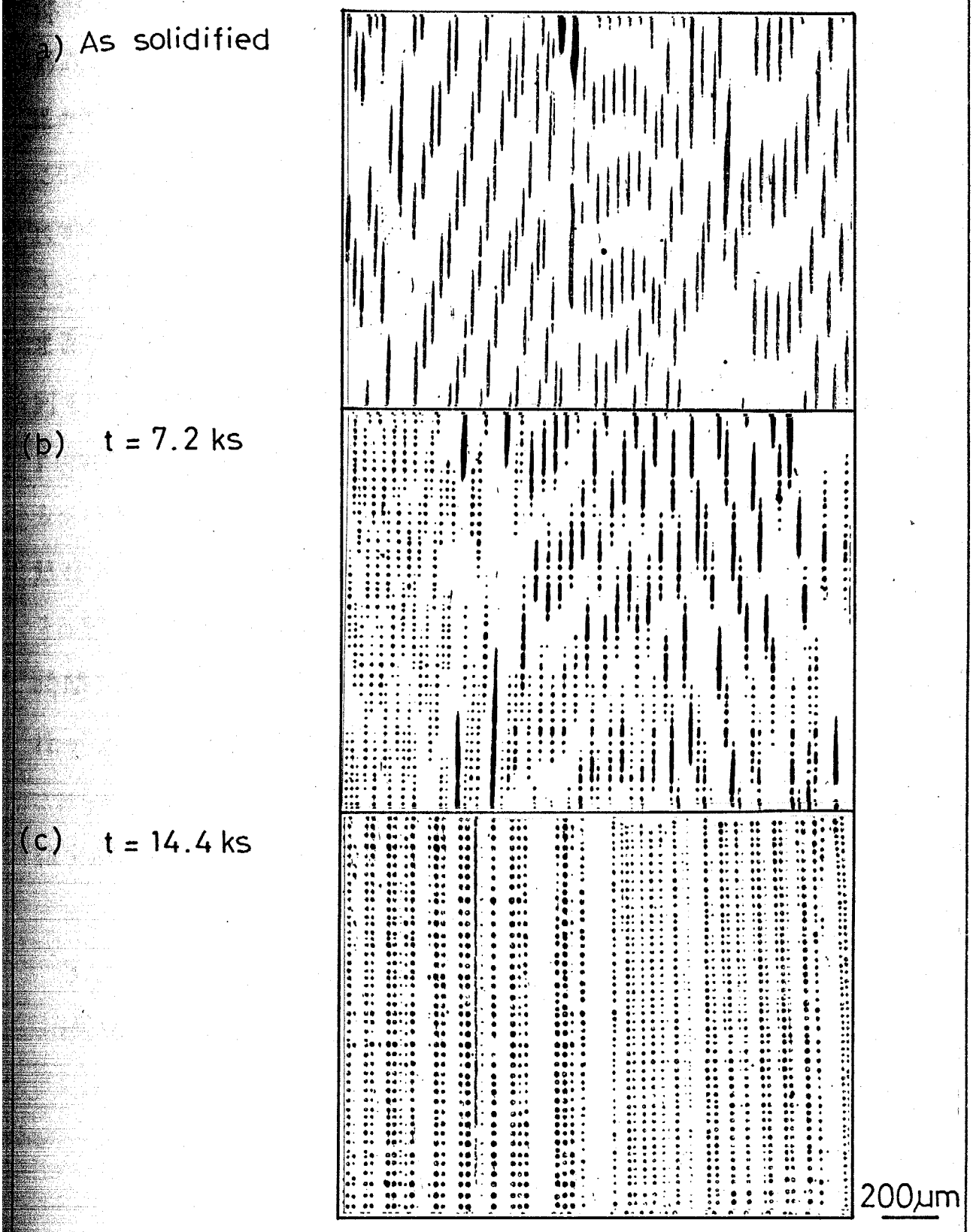



Fig. 3.27 Morphological change of fibrous monotectic composite structure thermally treated at 903K for various time durations.

球状$L_2$相粒子の配列組織が形成されている。　最初、繊維の分断は色々な場所で起こるが、最終的には等間隔に分断し、その結果、$L_2$相粒子が凝固方向に平行ならびに垂直な方向に規則正しく配列することが明らかになった。Figure 3.28は種々の径をもつ$L_2$相繊維組織が、加熱保持により球状$L_2$相粒子の配列組織へと変化する時間を示したもので、繊維径が小さいほど短時間で$L_2$相繊維の分断と球状化が進行することがわかる。これらのことより高凝固速度で得られる径の小さい$L_2$相繊維組織ほど$L_2$相粒子の配列組織へ変化しやすいことが明らかになった。

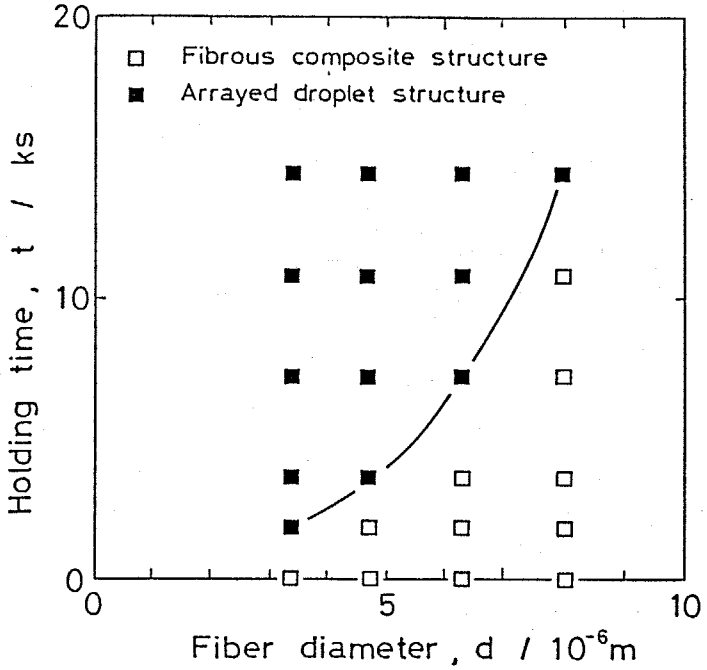



Fig. 3.28 The dependence of thermal stability of $L_2$ fibers on fiber diameter. Thermally treated at 903K.

### 3.3.2.5　$L_2$相繊維の形状変化の機構

繊維状複合組織の形状変化の機構としては、次の2つが考えられる。[21]

(a)　*Ostwald ripening*

(b)　*Rayleigh instability*

*Ostwald ripening*はFig. 3.29 (a)に示すように径の異なる繊維が存在する場合に、隣接する繊維の径の異なる部分の間に拡散による溶質の移動が生じ、繊維径の細い部分がより細り、繊維径の太い部分がより

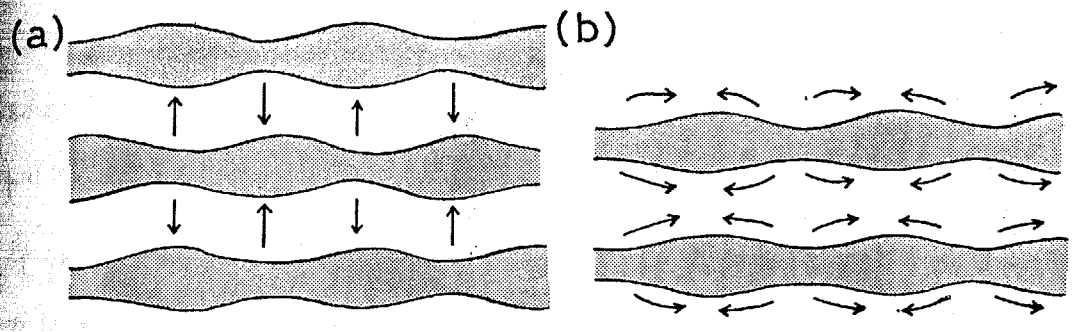



Fig. 3.29 Microstructural instability and coarsening processes of cylindrical fibers.[21]
(a) Ostwald ripening.
(b) Rayleigh instability.

太くなることによって系の自由エネルギーを減少させる現象である。大きさに分布のある球状の析出粒子の粗大化やデンドライト2次アーム間隔の粗大化などは *Ostwald ripening* によって説明される。

一方、*Rayleigh instability* は、Fig. 3.29 (b) に示すように、丁度水道の蛇口からゆっくりと流れ出ている水柱がゆらぐように液相の柱が波うって球状の液滴の列となるような現象である。このような不安定現象が金属系について Fe-FeS[22]、Cu-$Cu_2S$ 合金[23]等のロッド状共晶組織において報告されている。$L_2$ 相繊維の形状変化の過程は、この *Rayleigh instability* による形状変化の過程に類似している。

*Rayleigh instability* は元来、一本の液体の柱の形状不安定性を取り扱ったものであったが、[24] *Sekerka* らはこれを一方向凝固して得られた規則的なロッド状共晶組織に適用した。[25] 彼らは *non-facetted* の半径 $r$（直径 $d$, $d=2r$）のロッド状共晶の形状変化についてロッドとマトリクスとの間の界面エネルギーの非等方性を無視して解析を行い、主として表面拡散に支配される共晶ロッドの形状ゆらぎの波長、すなわち最終的にロッドが分断して生成する球状粒子の間隔と初期のロッド径との関係を示した。ロッドの形状ゆらぎの波長を $\lambda_R$、初期のロッド径を $d$ とすると、両者の関係は次式で表わされる。

$$\lambda_R = \sqrt{2}\pi d$$

Sekerka らによれば、この関係式はロッドとマトリクスとの間に固溶度が無く、マトリクスに対してロッドの体積率が小さい場合に適用することができ、ロッドの体積率が大きくなると体積拡散の寄与ならびに隣接するロッドとの間の拡散域の相互作用によって幾分異なってくる。　Al-In合金の場合、$L_2$相繊維は液相であるからAlマトリクスとの間に特定の方位関係はもたない。　またAlとInの間の固溶度は小さく、$L_2$相繊維の体積率も約0.07と小さいため上述の関係式が成立するための条件に合致すると考えられる。　Figure 3.30は繊維状複合組織を903Kで種々の時間加熱保持して得られた粒子状配列組織の球状$L_2$相粒子間隔$\lambda_R$を熱処理前の$L_2$相繊維の直径$d$に対してプロットしたものである。　また図中の直線は$\lambda_R = \sqrt{2}\pi d$を示す。　このように球状$L_2$相粒子の間隔は、$L_2$相繊維径の大きい側で幾分ずれるが、ほぼ$\lambda_R = \sqrt{2}\pi d$の直線上に乗り、$L_2$相繊維の形状変化はSekerkaらによって拡張されたRayleigh instabilityの機構によるものと考えられる。

Grugel らは[5]、$L_2$相粒子の凝固界面に平行な方向への規則的な配列は偏晶凝固終了後の組織変化によっては起こり得ないと述べている。　またTolouiら[14]は、ある凝固条件のもとで平滑な凝固界面に周期的な振動が起こり、その結果、凝

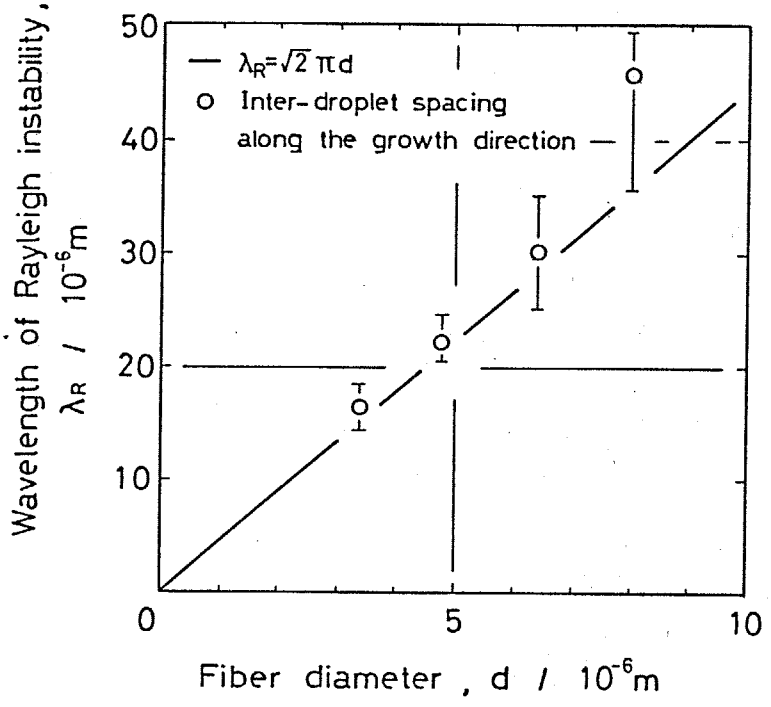



Fig. 3.30　Relation between wavelength of structural instability and diameter of $L_2$ fibers.

固界面において一定の周期でくびれた$L_2$相繊維が形成されていると考えることによって凝固界面に平行な方向への規則的な$L_2$相粒子配列を説明している。
しかし $1\times10^9\ KS/m^2$ 近傍のG/R値で、偏晶凝固によりろうと状の$L_2$相粒子が断続的に形成する場合を除き、安定して繊維状複合組織が形成する場合にはFig. 3.14～Fig. 3.16およびFig. 3.25(a)に示すように凝固界面における$L_2$相繊維のくびれは観察されない。　Al-In合金の繊維状複合組織は径および相互の間隔が等しい$L_2$相繊維がAlマトリクス中に配列した組織で、各々の$L_2$相繊維は偏晶凝固界面に半球形の端末をもつ長さの等しい液相の円柱であると考えられる。　従って繊維間の相互作用が無く、初期の繊維形状が直線的で、その径に場所による変動がない場合にはSekerkaらのモデルに示されるように形状ゆらぎは、すべての$L_2$相繊維において同じ波長で起こり、その結果、球状$L_2$相粒子の凝固界面に平行な方向への配列の規則性が生じるものと考えられる。

## 3.3.3 Al-In合金の偏晶凝固組織の形成機構

偏晶凝固界面形態の観察ならびに偏晶凝固終了後の組織変化に関して検討を行った結果、Al-In合金の偏晶凝固組織の形成機構をFig. 3.31のように分類した。 すなわち、

(A) $10^{10}$ Ks/m² に達するような高いG/R値で一方向凝固する場合には、ほぼ平滑な偏晶凝固界面が得られ、径が大きく相互の間隔が広い繊維状複合組織が形成する。 径が大きな$L_2$相繊維は熱的に安定で、最終凝固組織においても繊維状の形態を呈する。

(B) $10^{10}$～$2\times10^{9}$ Ks/m² のG/R値のもとでは偏晶凝固により規則的に配列した繊維状複合組織が得られる。 しかし、$L_2$相繊維はG/R値が小さいほど（温度勾配が一定の場合、凝固速度が大きいほど）細くなり、熱的な不安定性が増すため偏晶反応終了後の冷却過程においてくびれ、分断し、球状化することによって球状$L_2$相粒子の配列組織へと変化する。

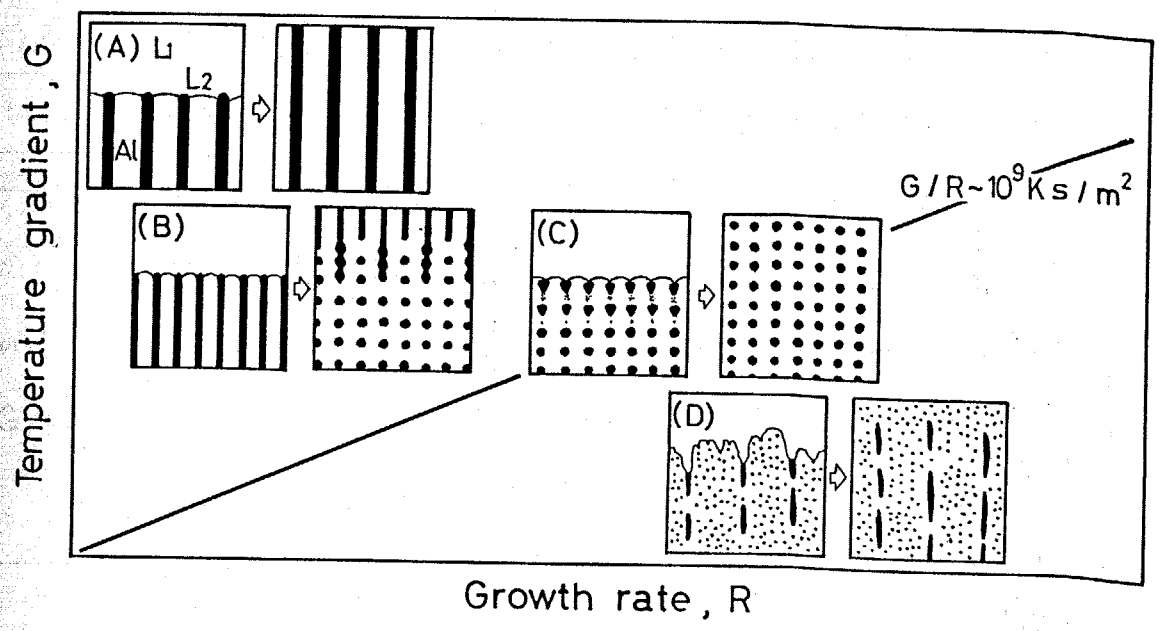



Fig. 3.31 Forming manner of monotectic composite structures at various G/R in Al-In alloys.

(C) G/R値が $1\times10^9$ Ks/m² 近傍の場合には、偏晶凝固界面の周期的なゆらぎが大きくなり、界面に発生したくぼみに $L_2$ 相成分が凝集し、ろうと状の $L_2$ 相が形成する。 そしてそれらが断続的に固相中に取り込まれることによって規則的な粒子状配列組織が得られる。

(D) G/R値がさらに低下すると凝固界面形態は不規則に乱れる。 偏晶凝固により固相と同時に分離生成した $L_2$ 相は、特定の場所に凝集することなく不規則な形状をした固相界面に取り込まれ、その結果 $L_2$ 相粒子のランダムな分散組織となる。

以上のように偏晶凝固によって形成される組織は、高G/R値での繊維状複合組織、$1\times10^9$ Ks/m² 近傍のG/R値における粒子状規則配列組織および低G/R値でのランダムな粒子分散組織である。 Grugelら[5]およびTolouiら[14]は規則的な粒子状配列組織がある凝固速度範囲で得られると報告しているが、彼らは凝固過程における偏晶凝固界面および界面直下の組織形態の変化を観察せず、室温まで冷却した最終凝固組織でのみ組織形態を判断しており、そのため偏晶凝固終了後の $L_2$ 相繊維の球状化によって形成される規則的な粒子状配列組織を誤って偏晶凝固組織と見なしたものと考えられる。 またGrugelらは、偏晶凝固組織が $L_2$ 相粒子のランダムな分散組織となる臨界の凝固速度を $10\times10^{-6}$ m/S と報告している。 しかし彼らの実験は19000 K/mの高温度勾配下で行われたものであり、この時のG/R値は $1.9\times10^9$ Ks/m² となる。 この値は本実験で示した遷移条件のG/R値にほぼ対応している。

## 3.4 小括

偏晶組成のAl-17.5mass%In合金を異なった温度勾配のもと種々の凝固速度で一方向凝固し、偏晶凝固組織を観察した。温度勾配一定の場合、凝固速度の上昇に伴い組織はAlマトリクス中に繊維状の$L_2$相が規則的に配列した繊維状複合組織、径の等しい球状の$L_2$相が凝固方向に平行ならびに垂直な方向に規則的に配列した粒子状複合組織、Alマトリクス中に細かい$L_2$相粒子が不規則に分布した$L_2$相粒子のランダムな分散組織へと変化する。温度勾配が大きくなるとともに各々の組織が得られる臨界の凝固速度は高凝固速度側へ移行し、温度勾配と凝固速度の比、G/R値が約$1\times10^9$ $Ks/m^2$以上の凝固条件で一方向凝固した場合に繊維状あるいは粒子状の$L_2$相が規則的に配列した偏晶複合組織が形成する。温度勾配一定の場合、$L_2$相繊維の間隔$\lambda$と凝固速度Rとの間には$\lambda \propto R^{-1/2}$の関係式が成り立つ。また繊維間隔は温度勾配の影響を受け$\lambda \propto (G/R)^{0.45}$の形で整理できる。

偏晶凝固組織の形成機構を明らかにするために一方向凝固の途中で試料を急冷し、偏晶凝固界面形態の観察を行った。繊維状複合組織は約$2\times10^9$ $Ks/m^2$以上のG/R値で得られ、この場合、成長界面はほぼ平滑で、繊維状$L_2$相の先端がわずかに液相側へ突出していた。G/R値が$1\times10^9$ $Ks/m^2$近傍では成長界面上のゆらぎが大きくなり、界面に発生したくぼみに偏晶凝固により分離生成した$L_2$相成分が凝集してろう状の$L_2$相を形成する。これらの$L_2$相は一定の間隔で、断続的にAl固相内に取り込まれ、その後凝固界面後方で球状化して径の等しい$L_2$相粒子の規則配列組織となる。G/R値が$10^8$ $Ks/m^2$のオーダーでは凝固界面は不規則

に乱れ、その乱れた界面に$L_2$相粒子がランダムに取り込まれる。　従って規則的な偏晶複合組織は形成しない。

一方、$L_2$相繊維は偏晶温度近傍の温度に加熱保持されると周期的にくびれ、分断して球状化し、成長方向に平行ならびに垂直な方向に等間隔で配列した球状の$L_2$相粒子へ変化する。　この形状変化は径の小さな$L_2$相繊維ほど著しい。　このような現象は偏晶凝固終了後の高温での冷却過程において同様に起こる。　従って比較的小さなG/R値において形成される径の小さな$L_2$相繊維は偏晶凝固界面後方でくびれ、分断し、球状化して$L_2$相粒子の配列組織へと変化し、偏晶凝固終了後の$L_2$相繊維の形状変化によっても規則的な粒子状配列組織が形成する。

# 第4章　アルミニウム基偏晶合金の凝固機構

## 4.1　はじめに

Al-Bi および Al-Pb 合金は、Fig. 4.1[16] および Fig. 4.2[26] に示すように非常に広い組成ならびに温度範囲に渡って miscibility gap を有している。また偏晶組成は各々 3.4 mass% Bi、1.5 mass% Pb と低組成側に位置し、偏晶凝固によって生成する $L_2$ 相の体積率は極めて小さい。

Al-Bi 合金の一方向凝固組織形態に関して、最近、Al-In 合金の場合と同様な繊維状複合組織と粒子状配列組織が報告された。しかし、これらの報告に述べられている偏晶複合組織の形成条件には、大きな違いが見られる。Parr ら[6]は、最大 45000 K/m の高温度勾配のもとで $1.3\times10^{-6}$ m/s から $58\times10^{-6}$ m/s の凝固速度範囲で一方向凝固を行い、二元の Al-3.4 mass% Bi 合金では、規則的な偏晶複合組織は形成されないが、この合金に 0.2 mass% Fe を添加すると粒子状配列組織が得られることを報告した。一方、Grugel ら[7]は Parr らの報告に対して、Al-3.4 mass% Bi 合金を 15000 K/m の温度勾配のもとで $1\times10^{-6}$ m/s から $10\times10^{-6}$ m/s の凝固速度で一方向凝固した場合には規則的な繊維状あるいは粒子状配列組織が得られるが、0.2 mass% Fe を添加すると、粗大で規則性のないロッド状 Bi 相の分散組織となり、規則的な偏晶複合組織は形成しないと述べている。また Tolouiら[14]も偏晶組成の Al-3.4 mass% Bi 二元合金を種々の温度勾配ならびに凝固速度の

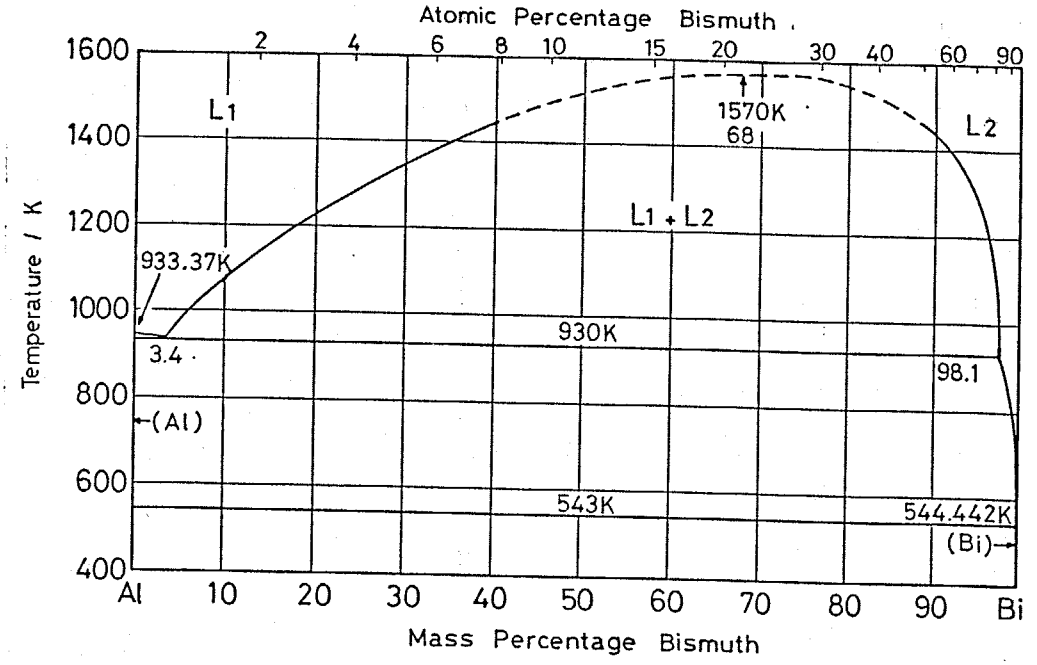



Fig. 4.1 Al-Bi phase diagram. (16)

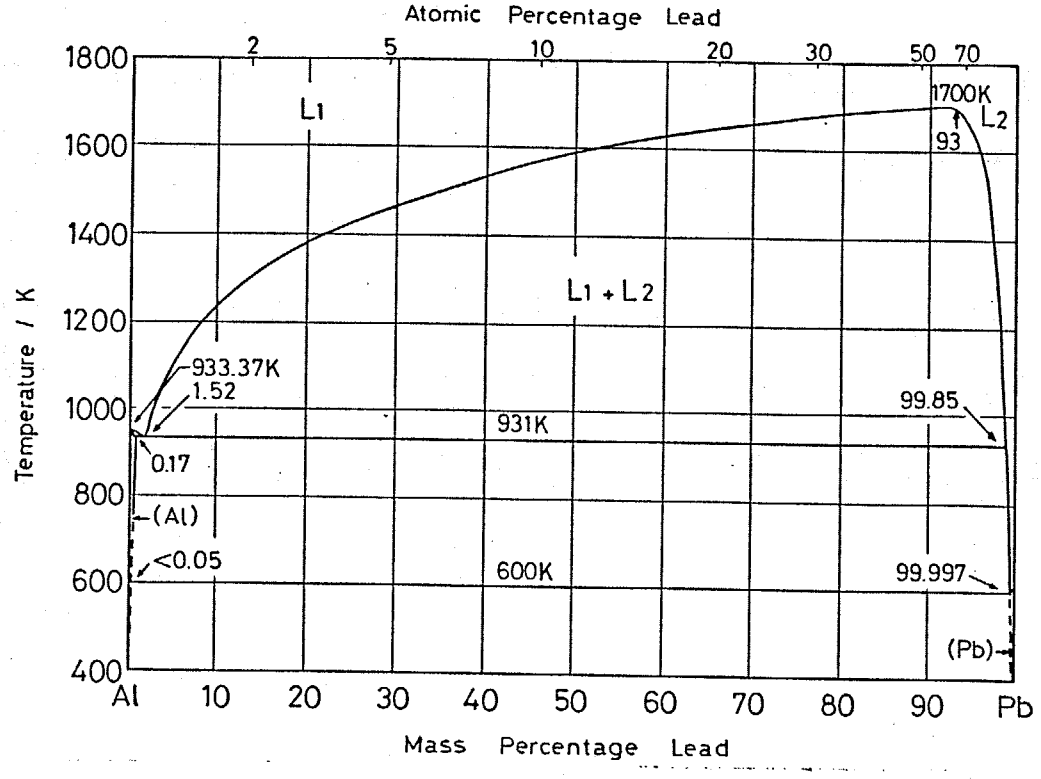



Fig. 4.2 Al-Pb phase diagram. (26)

もとで一方向凝固し、最終凝固組織を観察して、Al-In合金と同様の組織変化をすることを報告している。

以上のようにAl-Bi合金の偏晶複合組織形成のための凝固条件は研究者によって異なり、その形成過程に関する解釈もまちまちである。また偏晶組成がより低いAl-1.5mass%Pb合金の凝固組織に関しては、まだほとんど知られていない。前章でAl-In合金の偏晶複合組織形態が偏晶凝固界面の平滑性に支配されることを示した。凝固界面形態は、界面前方の液相中における溶質の濃縮によって生じる組成的過冷却と、それによる平滑な固-液界面への乱れの発生に関連している。[27] 一般にアルミニウムに微量の鉄が添加されると高G/R値でも平滑な凝固界面が得られにくくなることが知られている。[28] 従って鉄の添加は、Al-Bi、Al-Pb合金等の偏晶複合組織形態とその形成条件に影響を及ぼすものと考えられる。

そこで本実験では、種々の凝固条件で一方向凝固した偏晶系Al-Bi、Al-Pb二元合金ならびにそれらを組合わせたAl-Bi-Pb三元合金の凝固組織と偏晶凝固界面形態の観察を行い、偏晶複合組織形成のための凝固条件を明らかにする。さらにAl-Bi二元合金に微量の鉄を添加することにより固-液界面形態を変化させ、組織形態の遷移のための凝固条件を調べて、アルミニウム基偏晶合金の凝固機構について検討する。

## 4.2　実験方法

### 4.2.1　合金の溶製

純度99.99 mass% Al、99.9 mass% Bi および99.9 mass% Pb を用いてAl-5 mass% Bi、Al-5 mass% Pb およびAl-5 mass% Bi-5 mass% Pb 合金を溶製した。構成元素の密度や融点が非常に異なるため、均一組成の合金融液を得るにあたっては次のような手法を用いた。すなわち鉛の細片あるいはBiの細粒を所定組成のmiscibility gapより100～150 K高温に加熱保持した純Al融液中に少量ずつ、アルゴンガスバブリングを行いながら添加した。また鉄の添加には高純度Al-0.5 mass% Fe 母合金を使用した。なおAl-5 mass% Bi-5 mass% Pb合金の溶製にあたってはAl-5 mass% Pb合金のmiscibility gap温度を参考にした。合金元素添加終了後、ガスバブリングを継続しながら1.8～3.6 KS保持し、合金融液重量の約1%のヘキサクロルエタンで脱ガスを行った。これらの合金を黒鉛製の円柱状鋳型に鋳造し、約150 K/Sの冷却速度で急冷して外径12 mm、長さ90 mmの円柱状試料を得た。これらは試料全体に渡って微細な第2相がAlマトリクス中に分散した組織となっていた。

### 4.2.2　一方向凝固ならびに成長途中での急冷

上述のようにして作製した合金試料を外径17 mm、内径13 mm、長さ600 mmの高純度アルミナるつぼ管に、長さ約180 mmに渡って挿入し、一方向凝固させた。一方向凝固はアルミナるつぼ管を高周波誘導加熱コイル内を一定速度で降下させることによって行った。また成長途中での急冷は加熱コイルの下方に設置した水スプレー中へるつぼ管をすばやく移動

させて行った。詳細は、3.2.1と同様である。供試合金の組成は、いずれも過偏晶組成となっているが、一方向凝固開始に先立って行う再溶解によって過剰な鉛やBiの大部分は分離され、合金の組成は偏晶組成まで調整される。そのため一方向凝固した試料の下端ならびに試料の表面には過偏晶分の鉛やBiによる沈殿層や薄膜が観察された。

### 4.2.3 組織観察ならびにBi濃度の測定

得られた試料を凝固方向に平行な中央断面で切断し、一方を縦断面組織観察、他方を横断面組織観察に使用した。マクロ腐食液として濃NaOH水溶液を使用した。組織観察には光学顕微鏡ならびにSEMを用いた。Alマトリクス中のBi相の体積率を点算法によって測定し、それを重量%に換算する方法およびEPMAによるライン分析によって固相中ならびに急冷された液相中のBi濃度を測定した。ライン分析は凝固界面と平行にビームを500μmの幅でスキャンさせて行った。分析条件は、加速電圧25kV、吸収電流量$4\times10^{-8}$Aで、BiのLα線を分光結晶LiFを用いて測定した。なお標準試料として、黒鉛製の鋳型に鋳造して作製した急冷された液相と同程度にBi相粒子が均一微細に分散した組織をもつAl-1, 2, 3, 4および5 mass% Biの各合金と99.99 mass%純Al、99.9 mass%純Biを使用した。

## 4.3 実験結果

### 4.3.1 Al-Bi、Al-Pbおよび Al-Bi-Pb合金の偏晶凝固組織形態に及ぼす凝固条件の影響

#### 4.3.1.1 Al-Bi合金

偏晶組成の Al-3.4 mass% Bi合金を 4000～6000 K/m の温度勾配のもと $(0.2\sim11)\times10^{-6}$ m/s の比較的小さな凝固速度で一方向凝固し、そのミクロ組織を観察した。 Figure 4.3 に各 G/R 値で得られた試料の横断面組織を示す。 G/R 値が $10^9$ Ks/m² 以下の場合には、Fig. 4.3 (a) のように Bi相の分布に規則性は見られず、Alマトリクス中に粒状あるいは短い棒状の Bi相がランダムに分散した組織となる。$(1.3\sim5)\times10^9$ Ks/m² の G/R 値においては、Fig. 4.3 (b) に示すようにAlマトリクス中に Bi相繊維が規則的かつ密に配列した組織となって、Bi相の体積率は 0.01 とかなり小さいが Al-In 合金で得られたような繊維状複合組織が形成される。 Figure 4.4 にその縦断面組織を示す。また Fig. 4.5 は、この時の偏晶凝固界面の BEI 像であり、平滑な固相-液相界面が得られている。

温度勾配が約 5000 K/m で一定の場合、Bi相の繊維間隔 λ と凝固速度 R との関係は Fig. 4.6 に示すように $\lambda \propto R^{-1/2}$ の形で整理できる。 図中△印で示したのは 15000 K/m の温度勾配下で行われた Grugel ら[7]の実験で得られた λ である。 Figure 4.7 に示すように λ を G/R 値で整理すると、これらは一本の直線上にのり、$\lambda \propto (G/R)^n$ の関係があることが示された。 ここで n はおよそ 1 である。 繊維状複合組織は、偏晶凝固終了後の冷却過程において Bi富の $L_2$ 相

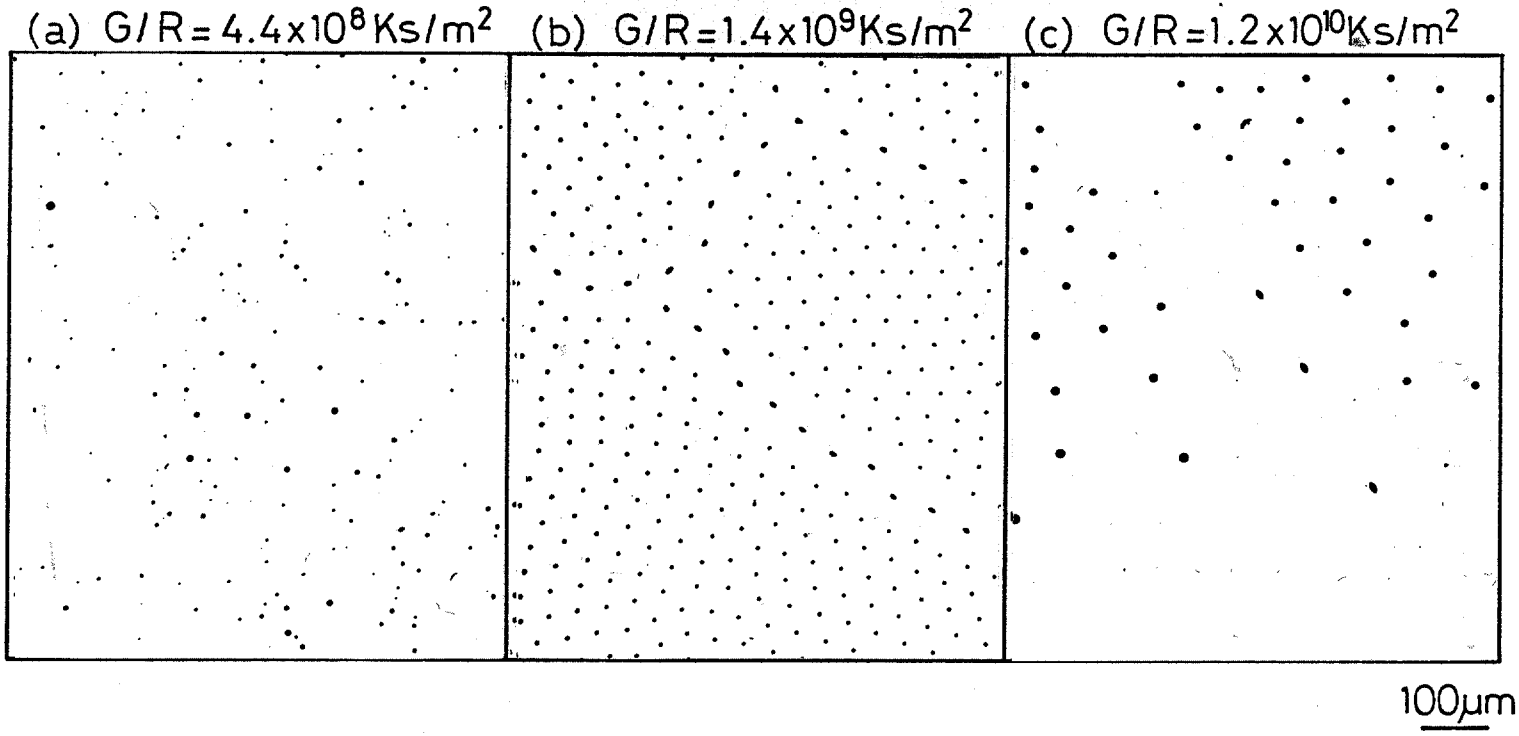



Fig. 4.3 Transverse sections of Al-3.4 mass% Bi alloys unidirectionally solidified at various G / R.

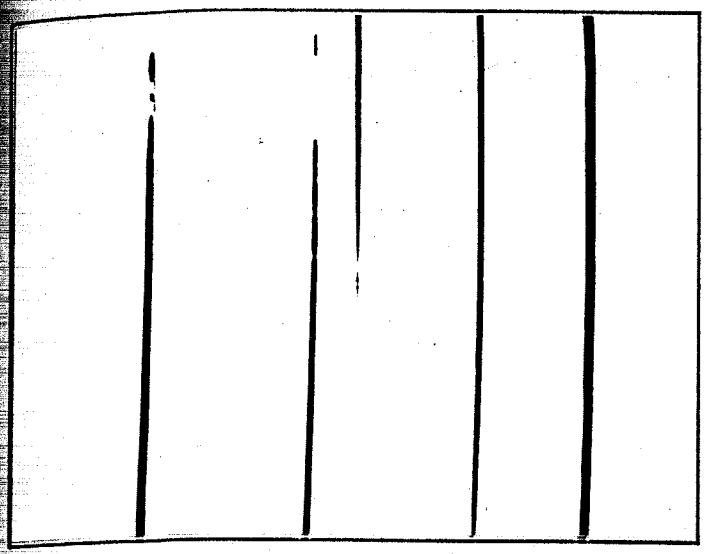



Fig. 4.4
Longitudinal section of fibrous composite structure in Al-3.4 mass% Bi alloys.

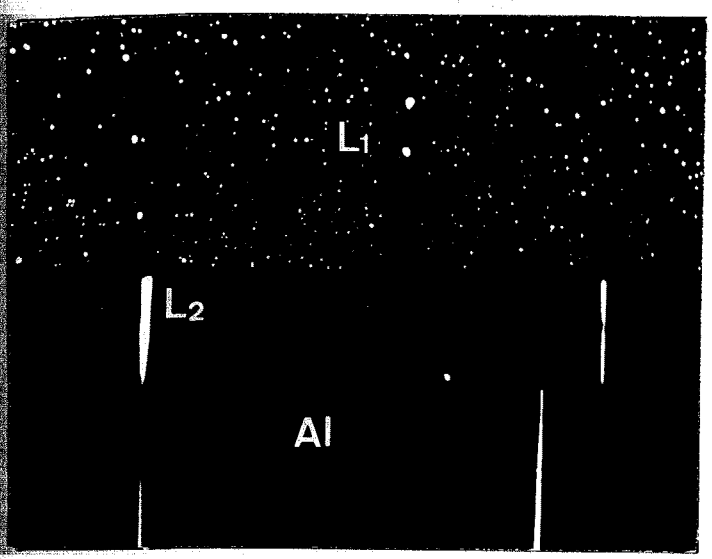



Fig. 4.5
Growth front morphology of fibrous composite structure. BEI.

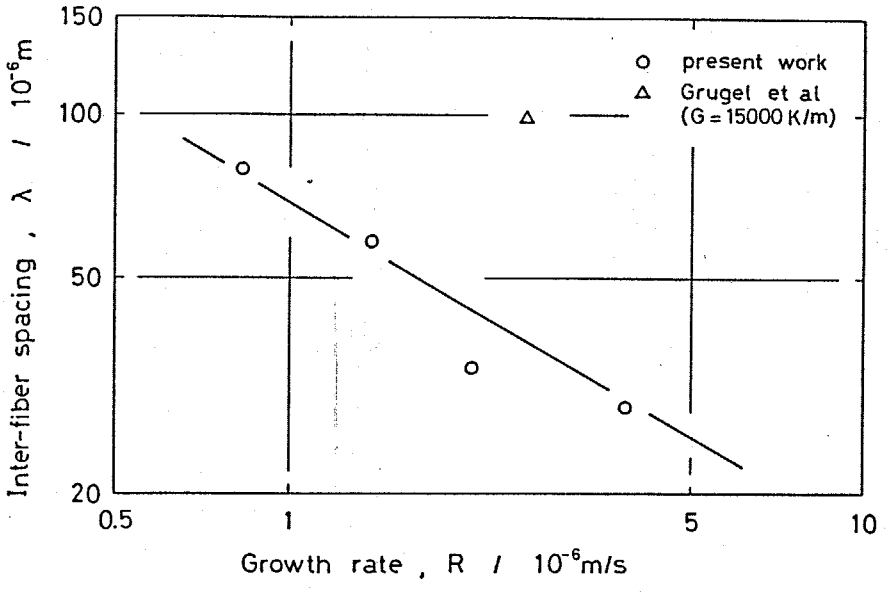



Fig. 4.6 Change in inter-fiber spacing with growth rate.

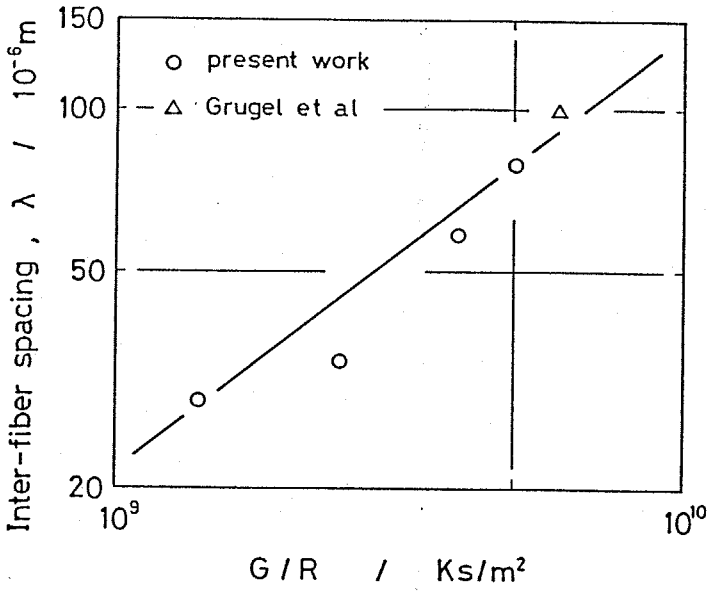



Fig. 4.7
Change in inter-fiber spacing with G / R.

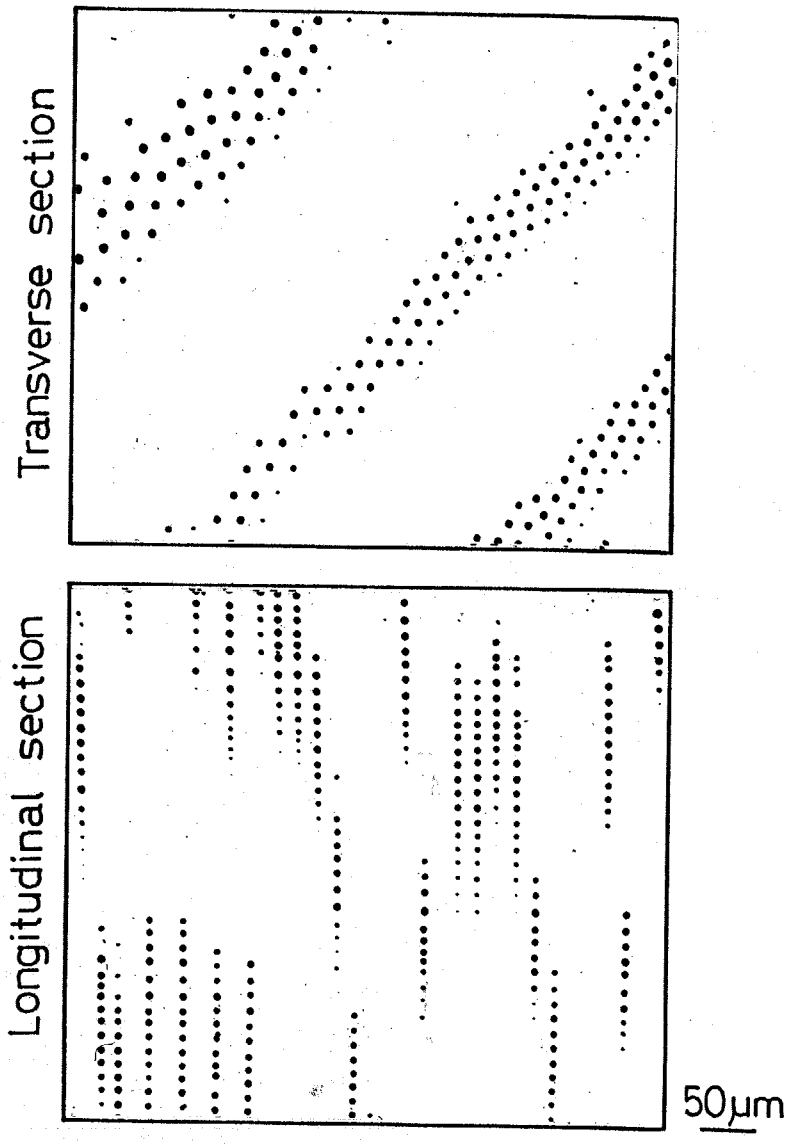



Fig. 4.8 Regularly arrayed structure of globular $L_2$ droplets in Al-3.4 mass% Bi alloys.

繊維がくびれ、分断し、球状化して Fig. 4.8 のような粒子状配列組織へと変化する。

一方、Fig. 4.3 (c) に示すように G/R 値が $5 \times 10^9$ Ks/m² 以上になると Bi 相繊維の径が増し、間隔が広がるだけでなく、繊維状 Bi 相は、成長界面全体には存在せず、Bi 相が全く見られない Al マトリクス単相の部分が現われる。 Bi 相繊維が存在する場所としない場所は、偏晶セルによって分かれているのではなく、試料の横断面全体にさざ波が広がるように分布しているように見え、セル境界を越えて波状的に広がっている。Al マトリクス単相が成長している部分の偏晶凝固界面を Fig. 4.9 に示す。このように固-液界面は平滑で、Bi 富の $L_2$ 相が固相中に取り込まれていない。 また偏晶セル境界には粗大な $L_2$ 相が観察された。

得られた凝固組織、すなわちランダムな粒子状分布組織、繊維状規則配列組織、Al 単相成長組織を温度勾配と凝固速度で整理した結果を Fig. 4.10 に示す。 図中には、Tolouiら[114]によって報告された結果を合せて示し、組織の分類を行っている。 規則的な繊維状複合組織とランダムな粒状分散組織との境界の G/R 値は $1.3 \times 10^9$ Ks/m² であり、これは Al-In 合金の場合とほぼ同じである。 また

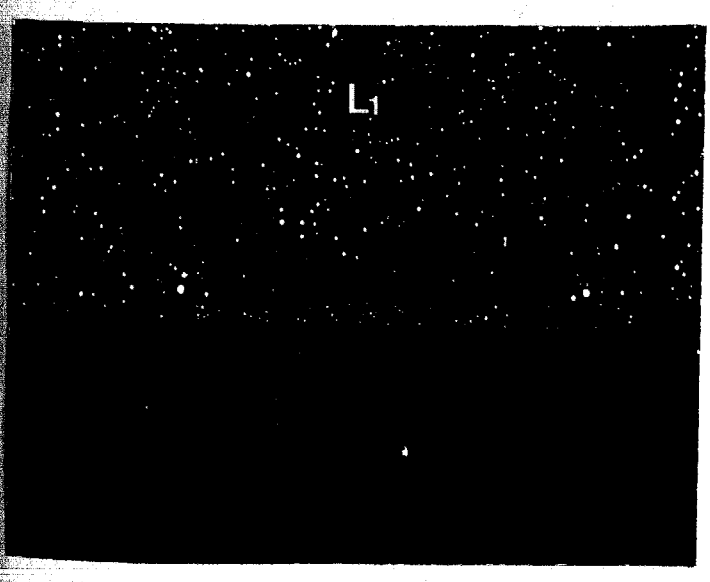
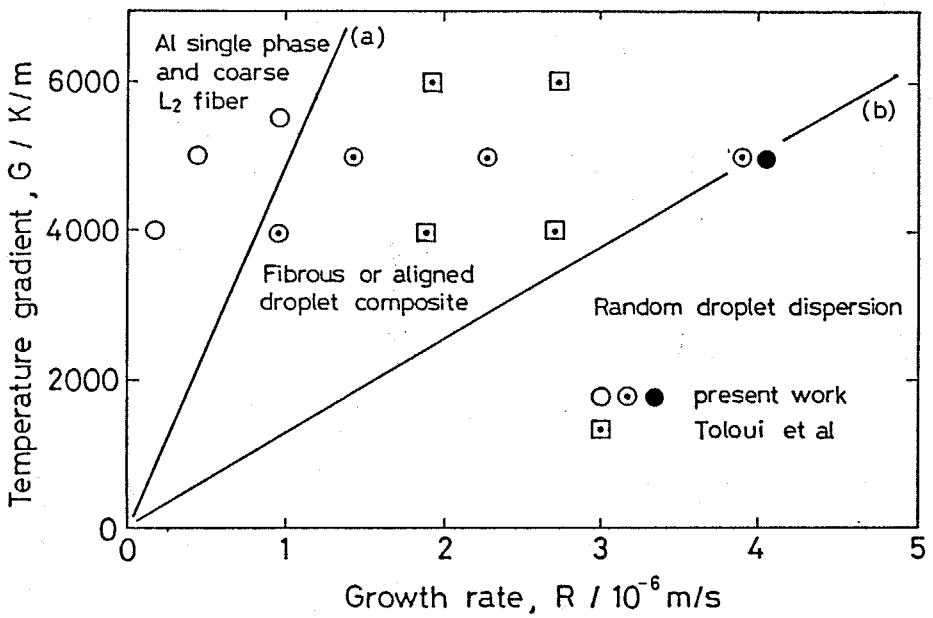



Fig. 4.9
Growth front morphology of Al single phase structure grown at high G / R over $5 \times 10^9$ Ks/m².




(a) $G/R=5.0\times10^9$ Ks/m², (b) $G/R=1.3\times10^9$ Ks/m²

Fig. 4.10 Influence of temperature gradient and growth rate on morphology of monotectic composite structures in Al-3.4 mass %Bi alloys.

$5\times10^9$ Ks/m² 以上で、$L_2$ 相が固相中に取り込まれずに Al 単相が成長する部分が試料中に現われる。

### 4.3.1.2 Al-Pb 合金および Al-Bi-Pb 合金

Al-Pb および Al-Bi-Pb 各合金においても、ほぼ同じ G/R 値を境にして Al-Bi 合金と同様な組織変化が観察される。G/R 値が $1.0\times10^9$ Ks/m² で凝固させた Al-Pb 合金の偏晶凝固組織を Fig. 4.11 に示す。非常に径の小さな Pb 富の $L_2$ 相繊維が Al マトリクス中に密に配列している。G/R 値が、$2.7\times10^9$ Ks/m² で凝固した試料では、場所によって繊維の配列が観察されるところとされないところが現われる。Figure 4.12 (a) は繊維の配列が見られる場所、Fig. 4.12 (b) は、セル境界には $L_2$ 相が存在するが、Al マトリクス中に繊維が見られない場所である。一方、G/R 値が $10^9$ Ks/m² 以下の $4.0\times10^8$ Ks/m² では、粒状 $L_2$ 相のランダムな分散組織となった。

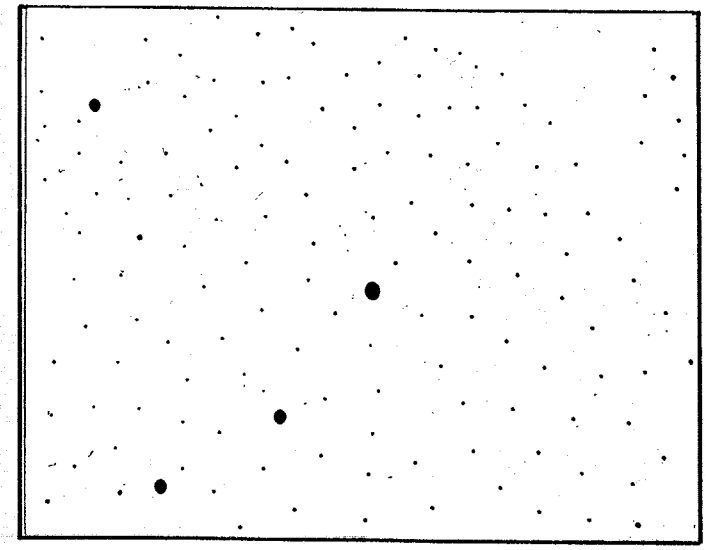


Fig. 4.11 Transverse section of fibrous composite structure in Al-1,5 mass% Pb alloys solidified unidirectionally at G / R of $1.0 \times 10^9$Ks/m.

100μm

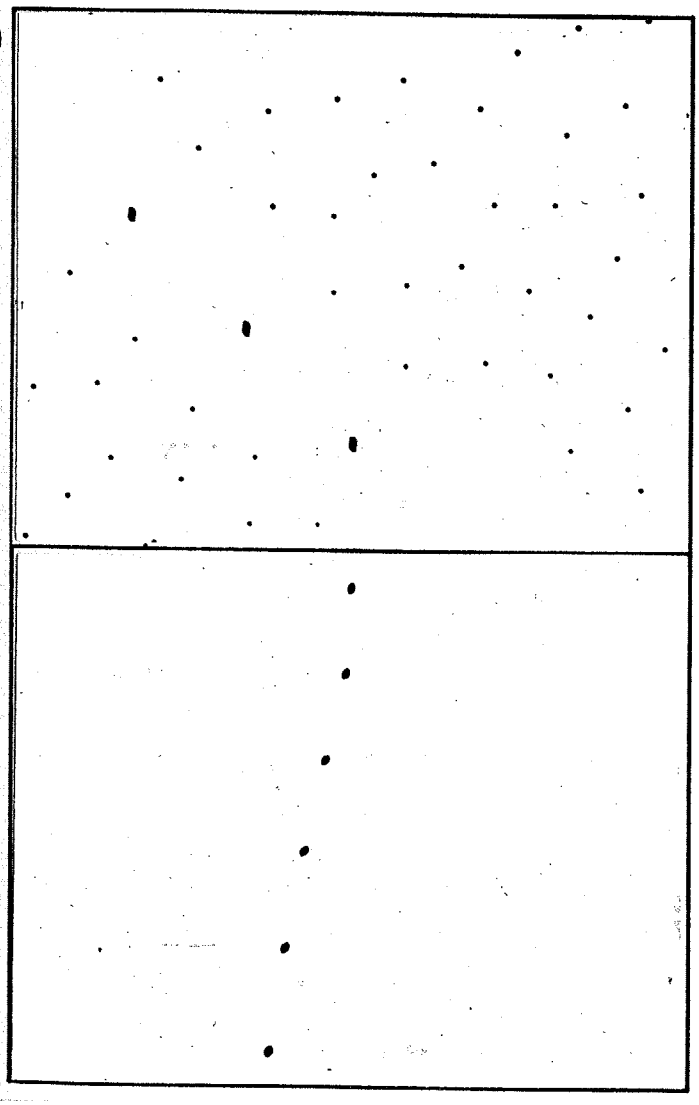



Fig. 4.12 Transverse sections of Al-1.5 mass% Pb alloys solidified unidirectionally at G / R of $2.7 \times 10^9$Ks/m$^2$. Microstructure consist of (a) fibrous composite structure and (b) Al single phase structure.

100μm

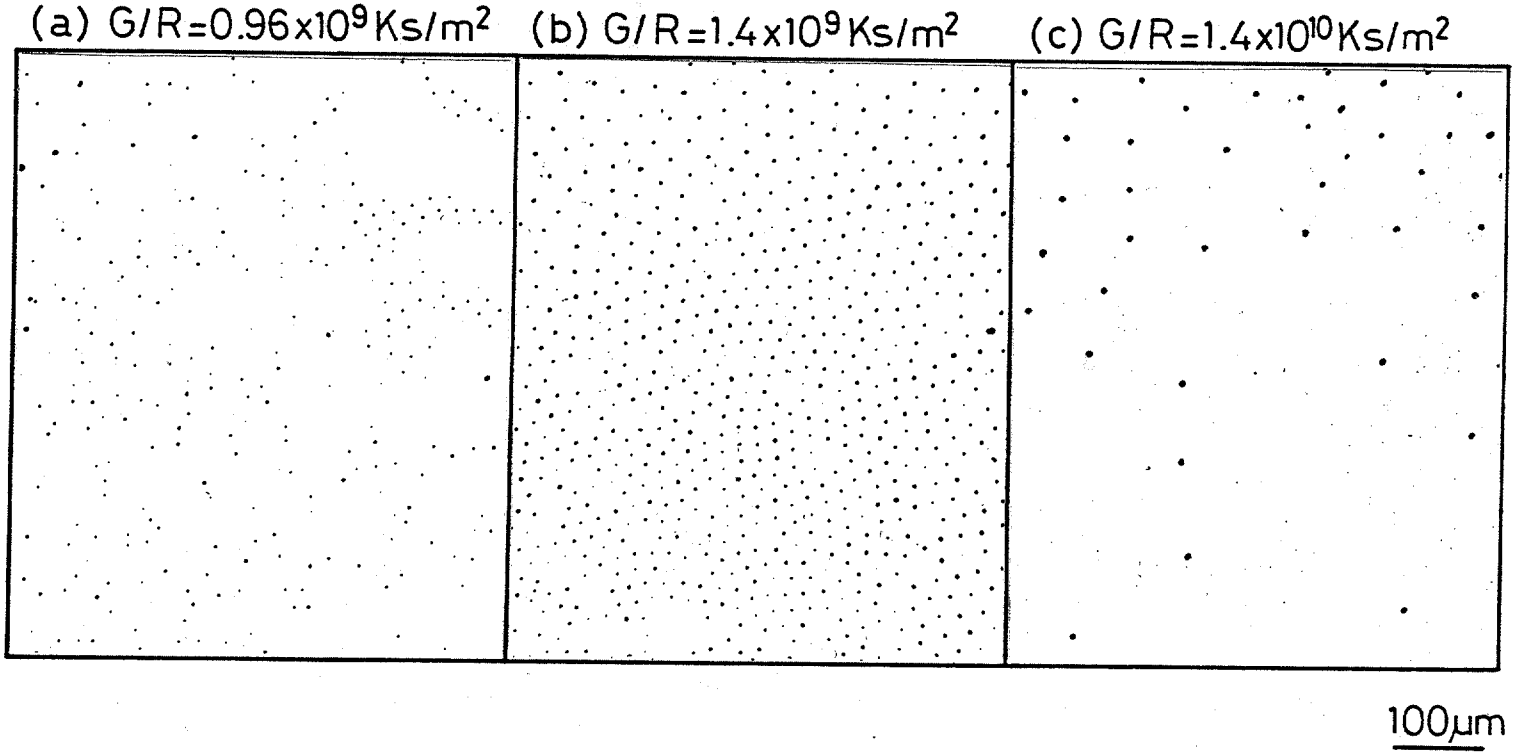



Fig. 4.13 Transverse sections of ternary monotectic Al-Bi-Pb alloys unidirectionally solidified at various G / R.

Figure 4.13 は、Al-Bi-Pb 合金の組織を示す。 G/R 値が $1\times10^9$ $Ks/m^2$ の条件で、$L_2$ 相（Bi-Pb の合金相となっている）の粒子状配列組織からランダムな分散組織への遷移が見られている。 $1.4\times10^9$ $Ks/m^2$ では径の小さな $L_2$ 相繊維が密に配列した。 約 $2\times10^9$ $Ks/m^2$ から繊維の分布に粗密が現われはじめ、$1.4\times10^{10}$ $Ks/m^2$ では、Fig. 4.13 (c) に示すように繊維の偏在が著しくなって、Al 単相の場所が多くなった。

## 4.3.2 Al-Bi 合金の組織形態変化に及ぼす鉄の影響

以上のように G/R 値が非常に大きい凝固条件のもとでは、繊維状組織の規則的な配列が乱れ、繊維状 Bi 相の存在しない領域が生じ、それが拡大される。 これは G/R 値が高く、完全に平滑な固-液界面では $L_2$ 相は界面に取り込まれないのかもしれない。 このことをさらに明らかにするため、Al-Bi 系に第三相を形成しない量の第三元素を添加し、凝固界面の形態を変化させて、偏晶凝固組織形態を調べた。

Al-5 mass% Bi に 0.025 mass% Fe を添加した合金に関して一方向凝固ならびに成長途中での急冷を行った。 Figure 4.14 に Al-Fe[26]、Fig. 4.15 に Fe-Bi 二元系平衡状態図[29]を示す。 アルミニウム中への Fe の固溶度は最大 0.04 mass% であり、また Fe と Bi は固相状態においても液相状態においても互いに固溶度をもたない。 従って 0.025 mass% Fe 組成は、共晶の $Al+FeAl_3$ を晶出しない組成範囲にある。

Al-Bi-Fe 合金の G/R 値による組織変化を Fig. 4.16 に示す。Al-Bi 二元系では繊維の分布に粗密が見られる $8\times10^9$ $Ks/m^2$ の G/R 値においても Fig. 4.16 (c) に示すように Al マトリクス全体に均一に $L_2$ 相

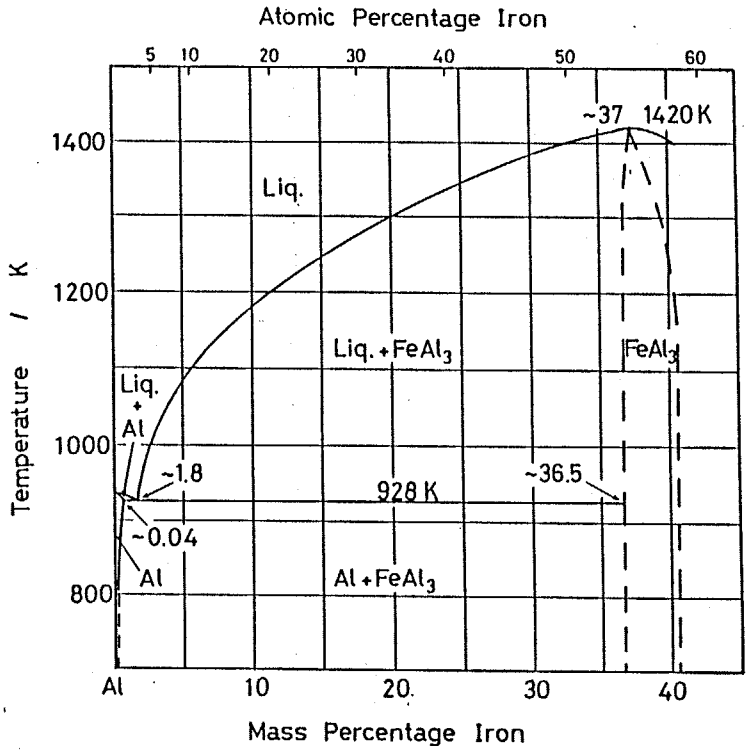



Fig. 4.14 Al-Fe phase diagram. (26)

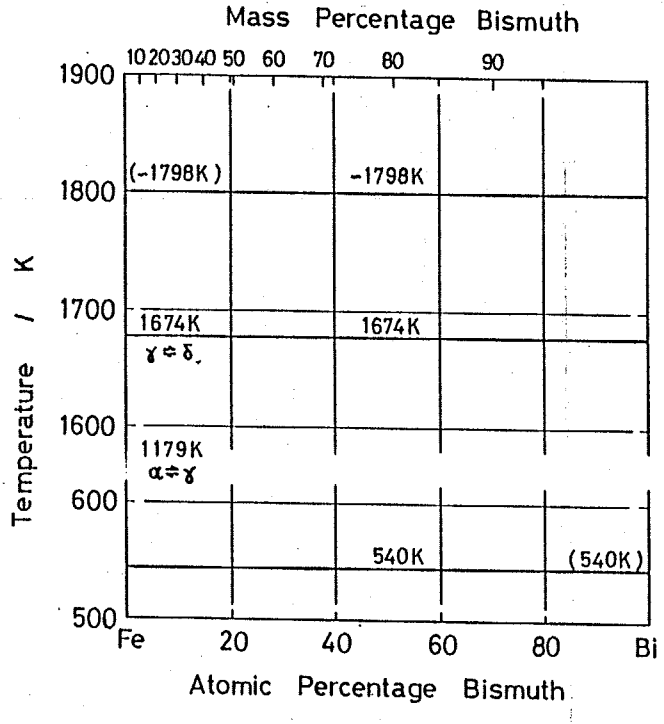



Fig. 4.15 Fe-Bi phase diagram. (29)

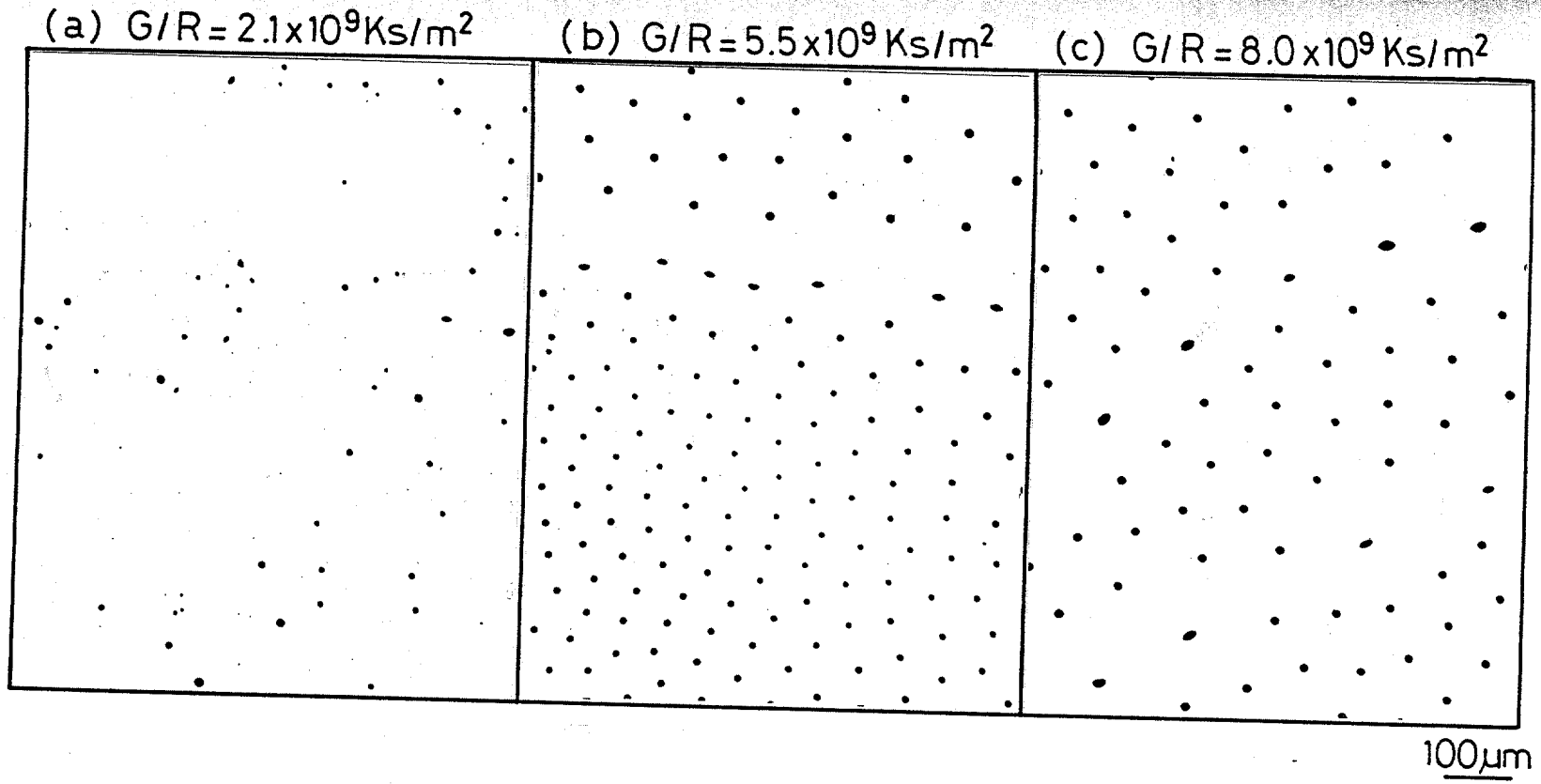



Fig. 4.16 Transverse sections of monotectic Al-Bi alloys containing 0.025 mass% Fe unidirectionally solidified at various G / R.

繊維が分布するようになる。　一方、G/R値が約 $2\times10^9$ KS/m² では、$L_2$相の分布は規則性を失い，$L_2$相粒子の分散組織が得られた。　これより、0.025 mass% Fe の添加によって“Al単相の組織”と“$L_2$相繊維が密に配列する組織”との境界のG/R値ならびに“$L_2$相繊維が密に配列する組織”と“$L_2$相粒子のランダムな分散組織”との境界のG/R値は Fig. 4.17 に示すようにそれぞれ高G/R値側へ移行することが明らかになった。

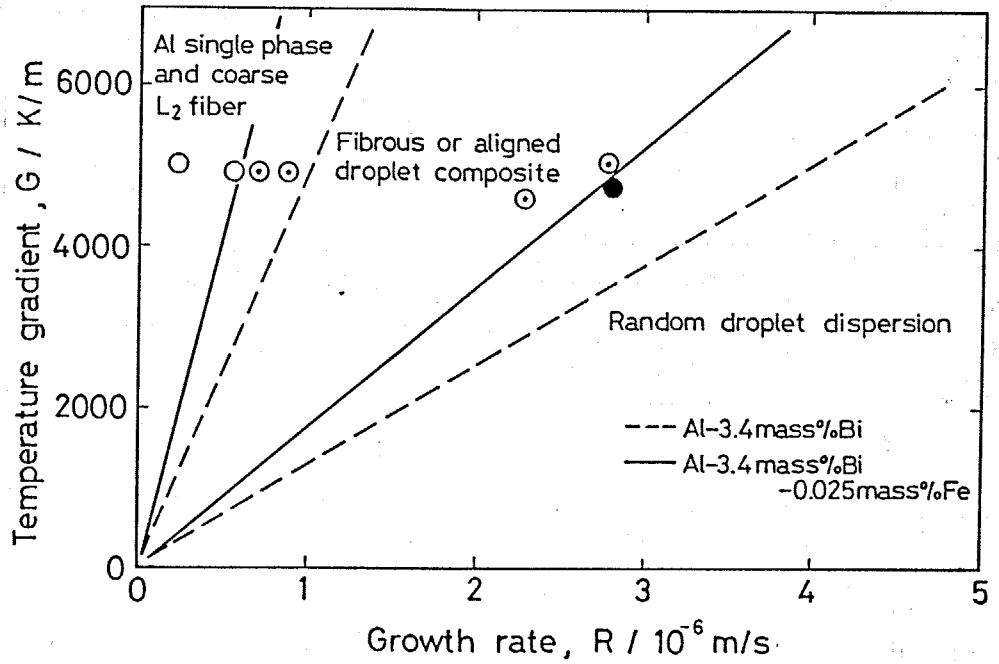



Fig. 4.17 Influence of 0.025 mass% Fe addition on the critical G / R value for morphological transition of monotectic composite structure.

# 4.4 考察

## 4.4.1 固相と2液相間の界面エネルギーバランス

Chadwick[8]は偏晶凝固によって複合組織が形成するかどうかは、固相と同時に分離した$L_2$相がどこに核生成するかによって決まり、それは固相S、$L_1$相および$L_2$相3相間の界面エネルギーバランスによって示されるとした。 今、Fig. 4.18に示すようなA-B二元偏晶合金に関して、偏晶組成の合金融液$L_1$が垂直な鋳型中で下から上に向かって一定の凝固速度で一方向凝固される場合を考える。 偏晶反応により固相Sが晶出するため、界面の液相はB元素富となる。この際、固-液界面は完全に平滑であるとする。 富化された融液は、組成$L_2$の融液に関して過飽和になるので、過飽和を解消するために$L_2$相液滴が生成する。 この$L_2$相がどこに核生成するかは、$\gamma_{L_1L_2}$、$\gamma_{SL_1}$および$\gamma_{SL_2}$の相対的な大きさに依存する。 ここで、$\gamma_{L_1L_2}$は、2つの液相$L_1$, $L_2$相間の界面エネルギー、$\gamma_{SL_1}$は固相S

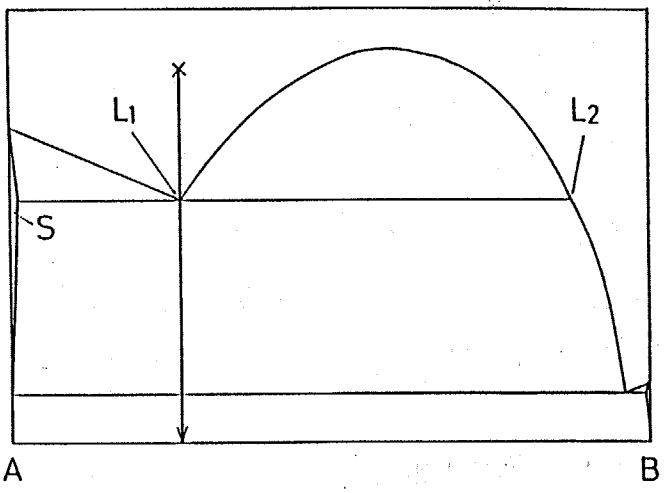



Fig. 4.18 Idealized monotectic phase diagram.

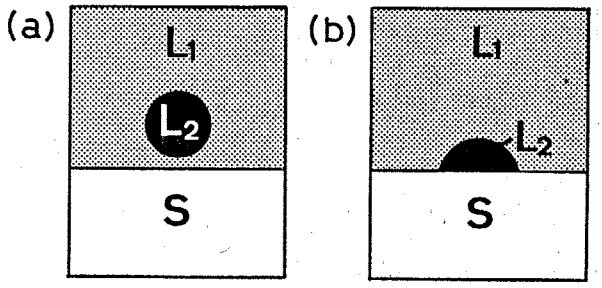



Fig. 4.19 Solid-liquid interface morphology for different interfacial energy balance.

と液相$L_1$の間の界面エネルギー そして$\gamma_{SL_2}$は固相Sと液相$L_2$の間の界面エネルギーである。 Figure 4.19は2種類の異なった界面エネルギーバランスに対応する3つの相の位置関係を示している。 Chadwickによれば$\gamma_{SL_2} > \gamma_{SL_1} + \gamma_{L_1L_2}$の場合にはFig. 4.19 (a)に示すように$L_2$相がSに接触せず、$L_1$相中に孤立して核生成する。 一方、$\gamma_{SL_2} < \gamma_{SL_1} + \gamma_{L_1L_2}$の場合にはFig. 4.19 (b)に示すようにS上に$L_2$相が核生成する。 いったんこのような形で核生成が起こると、その後はSより排出される溶質Bはこの$L_2$相に拡散し、共晶凝固の場合と同様に成長方向へ長く伸びた$L_2$相が得られる。 このようにChadwickのモデルでは、$L_2$相が固相をぬらすことが偏晶複合組織形成のための条件となっている。

さて、$\gamma_{L_1L_2}$、$\gamma_{SL_1}$、$\gamma_{SL_2}$を直接測定し、その値を評価することは困難である。 そこで、従来、偏晶合金の界面エネルギーを求めるために純金属の表面エネルギーや純金属とその融液との界面エネルギーの測定値から所定の組成の合金の界面エネルギーを見積る方法やAntonovの法則を利用する方法が試みられている。 Antonovの法則は、互いに混じり合わない2つの液体間の表面張力に関して、$\gamma_A$を液体Bで飽和された液体Aの表面張力、$\gamma_B$を液体Aで飽和された液体Bの表面張力、$\gamma_{AB}$を2液体A、B間の表面張力とすれば、多くの物質において$\gamma_{AB} = |\gamma_A - \gamma_B|$が成立するという経験的な法則[30]であり、Eustathopoulasら[31]によって偏晶合金における2液相、$L_1$、$L_2$相間にも適用できることが示されている。

Table 4.1は、これまで報告された偏晶合金の界面エネルギーを合金別にまとめたものである。 これによると界面エネルギーバランスはいずれの合金においても$\gamma_{SL_2} > \gamma_{SL_1} + \gamma_{L_1L_2}$であり、Fig. 4.19 (a)の状態であって、偏晶反応により分離生成する$L_2$相が固相をぬらさないことが示される。 Grugelら[5]は、Al-In合金やAl-Bi合金において規則的な

Table 4.1 Interfacial energies in some monotectic alloys.

| Alloy | $\gamma_{SL_2}$ / mJm$^{-2}$ | $\gamma_{SL_1}$ / mJm$^{-2}$ | $\gamma_{L_1L_2}$ / mJm$^{-2}$ | Energy balance |
|---|---|---|---|---|
| Al-Pb | 345±15[(i)(vi)] | 158±30[(i)] | 145±30[(ii)] | $\gamma_{SL_2} > \gamma_{SL_1} + \gamma_{L_1L_2}$ |
| Al-Bi | 230[(iii)] | 160[(iii)] | 60[(iv)] | $\gamma_{SL_2} > \gamma_{SL_1} + \gamma_{L_1L_2}$ |
| Al-In | 238±10[(i)] | 160±30[(i)] | 42±9[(ii)] | $\gamma_{SL_2} > \gamma_{SL_1} + \gamma_{L_1L_2}$ |
| Cu-Pb | 310±10[(v)] | 254±26[(v)] | 6±2[(ii)] | $\gamma_{SL_2} > \gamma_{SL_1} + \gamma_{L_1L_2}$ |

Reference


(i) N. Eustathopoulos et al : J. Cryst. Growth, 33 (1976), 105.
(ii) N. Eustathopoulos et al : Script. Met., 18 (1984), 1.
(iii) B. Derby et al : Acta Met., 31 (1983), 1123.
(iv) D. Chatain et al : J. Coll. Interfacial Sci., 83 (1961), 384.
(v) N. Eustathopoulos et al : J. chim. Phys., 71 (1974), 1465.
(vi) M. McLean : Phyl. Mag., 27 (1973), 1253.


繊維状複合組織が得られる理由を、これらの合金では $L_2$ 相が固相をぬらし S-$L_1$-$L_2$ の安定な3相界面が形成されるためであるとしたが、これは Table 4.1 に示した結果に反している。また固相と $L_2$ 相の間に常にぬれが生じているならば偏晶凝固により Al 単相の組織が形成するような現象は起こらないであろう。

## 4.4.2 Particle pushing 現象

Uhlmann ら[(32)]は、黒鉛、MgO、Zn、Ni 等10種類の固体粉末を各々単独に混合した Orthoterphenyl、Salol, Thymol ならびに Xylene や Orthoterphenyl 等の液体粒子と水との混合液体を一方向凝固し、成長界面がこれら固体粒子や液体粒子を排除したり、あるいは逆に取り込んだりする現象を直接観察した。彼らの報告によると、非常に小さな凝固

速度のもとでは、どの粒子も成長界面に取り込まれず、界面前方の液相中へと排除される。　排除された粒子は進行している成長界面上を移動する。　これらの粒子は互いに衝突し、粒子の pile-ups を形成し、これもまた成長界面により押し上げられるのが観察された。

一方、凝固速度が大きくなり、ある臨界の速度に達すると、粒子が固相中に取り込まれるようになった。　特に水-氷系の場合には、凝固速度が大きくなると界面はセル状もしくはデンドライト状になる。　いったんこのように成長界面の形態が乱れると界面は主としてセル境界に粒子を押し出し、その結果、粒子はセル境界に捉えられる。　従って最終的な粒子の分布は、ほぼセルの大きさに対応した分布となる。

本実験で示したように Al-Bi、Al-Pb 合金等の偏晶凝固においても高い G/R 値（小さな凝固速度）で凝固した場合には、Al 固相中に $L_2$ 相粒子が取り込まれず、平滑な固-液界面による pushing の効果を受けて $L_2$ 相粒子は界面前方へ排除された。　一方、凝固速度が大きいと界面はセル状に乱れ、$L_2$ 相粒子がそのセルの溝に捉えられて凝固が進行した。このように偏晶凝固界面における固相と $L_2$ 相の相互作用は、非ぬれ性の粒子と成長界面の相互作用とよい対応を示している。

### 4.4.3　平滑な成長界面上へのくぼみの形成挙動

これまで一方向凝固した Sn、Pb、Zn、Al 等の固-液界面形態に及ぼす凝固条件ならびに微量添加元素の影響が多くの研究者によって明らかにされてきた。　純アルミニウム（99.997 mass% Al - 0.002 mass% Fe - 0.001 mass% Si）の例を Fig. 4.20[27] に示す。　界面形態は、凝固しつつある固相前方に

ける液相中の温度勾配Gと凝固速度Rの比、G/R値の減少と初期溶質Coの増加に従って、平滑な界面からくぼみ、不規則セル、長形セル、六角形セル、ブロークンセルそしてデンドライトへと変化する。この時の平滑な界面とくぼみ組織との臨界のG/R値は約$1\times10^8$ Ks/m²であることが報告されている。一方、純アルミニウムに微量の鉄を添加するとFig. 4.21に示すように平滑な界面からくぼみ組織への遷移G/R値は高G/R側へ移る。[28] これはAl-Fe合金の平衡分配係数$k_e$が0.03で極めて小さいため凝固時における固-液界面前方への溶質Feの濃縮が著しく、それに起因する組成的過冷却が大きいからである。従って純アルミニウムでは平滑な凝固界面が得られるようなG/R値で凝固しても微量の鉄を含有するAl-Fe合金では界面にくぼみが形成される。

またMorrisとWinegard[33]は、Pb-Sb希薄合金を用いて平滑界面からくぼみ組織への変化の過程を詳細に観察した。彼らはFig. 4.22のような界面に規則的に配列したくぼみ組織を示し、これらくぼみの相互の間隔がFig. 4.23に示すように温度勾配が一定の場合、凝固速度が上昇するに

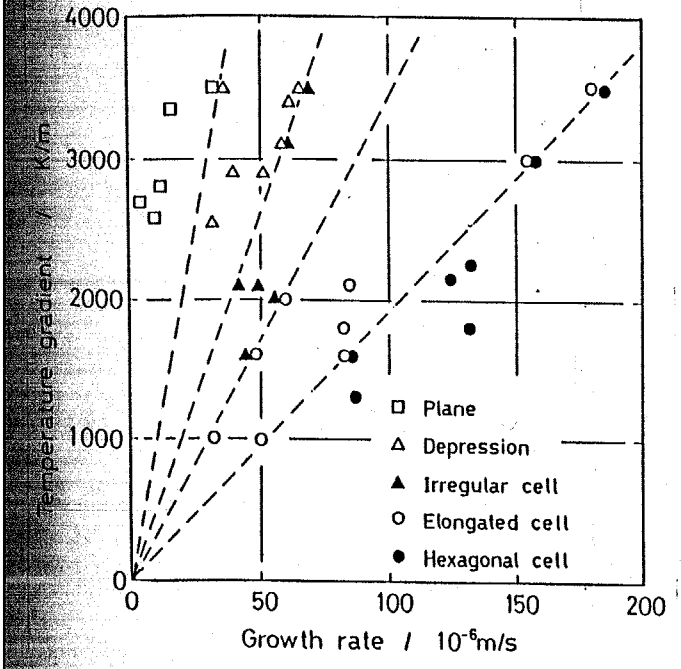



Fig. 4.20 Transition of solid-liquid interface morphology in 99.997 mass% aluminum[27].

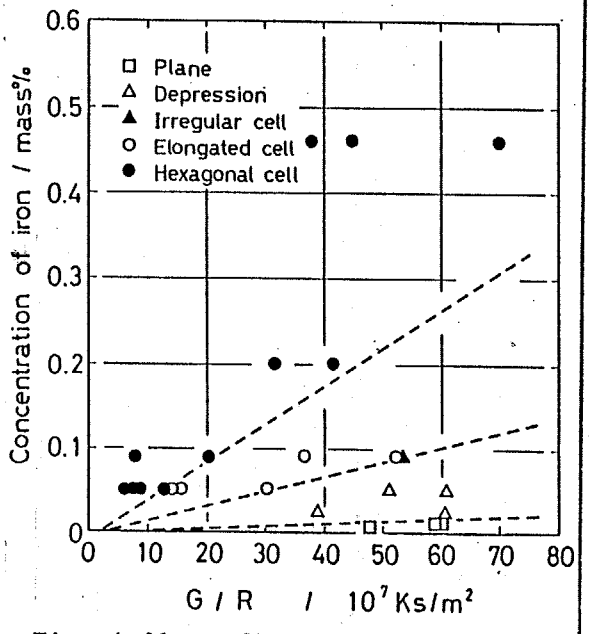



Fig. 4.21 Influence of Fe on the transition of solid-liquid interfacial morphology in Al-Fe alloys.[28]

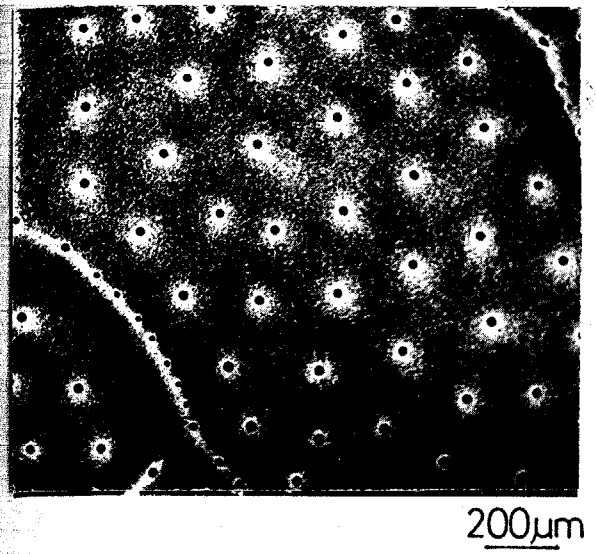



Fig. 4.22 Formation of regularly arrayed nodes in the unstable planar interface in dilute Pb-Sb alloys.(33)

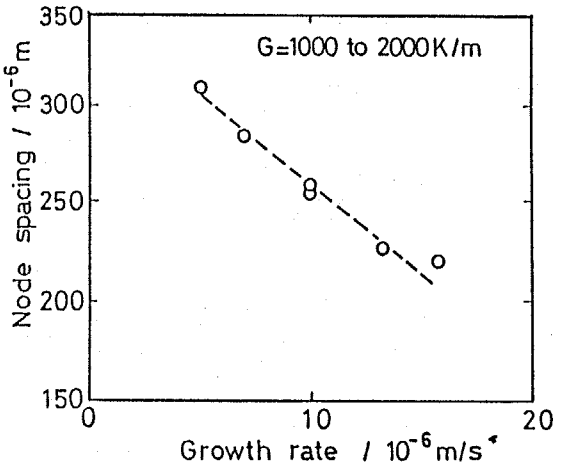



Fig. 4.23 Change in node spacing with growth rate.(33)

つれて減少することを報告した。　また平滑界面からくぼみ組織への変化の過程に関しては、結晶粒界あるいは試料の壁面から波が打ち寄せるようにくぼみが生成することを示した。　くぼみの配列の挙動は、Al-InやAl-Bi等の偏晶合金で見られる$L_2$相繊維の配列の挙動と非常によく似ている。　以上のことより、平滑な界面上に形成するくぼみは$L_2$相の形成場所を提供すると考えられる。

## 4.4.4　アルミニウム基偏晶合金の凝固機構

Al-In、Al-Bi合金をはじめとするアルミニウム基偏晶合金はG/R値に対応して、ほぼ同じ組織形態変化を示す。　前述した固相にぬれない固体あるいは液体粒子と成長界面との関係は、偏晶凝固界面における$L_2$相と成長界面との関係にも当てはまるものと考えられる。　純アルミニウムにおいて高G/R値で平滑な成長界面が形成するが、G/R値

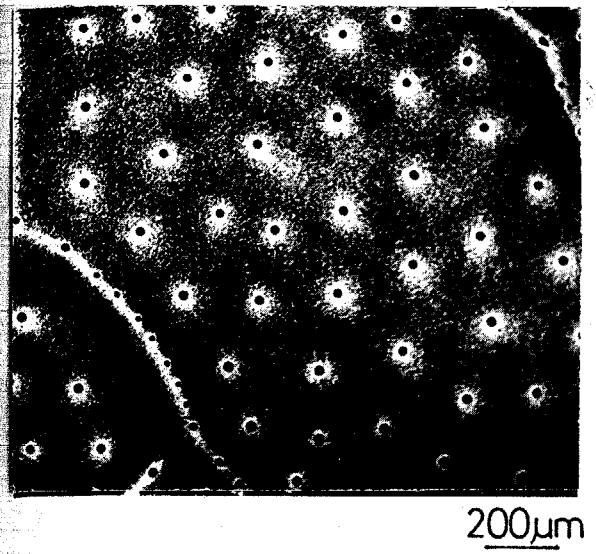



Fig. 4.22 Formation of regularly arrayed nodes in the unstable planar interface in dilute Pb-Sb alloys.(33)

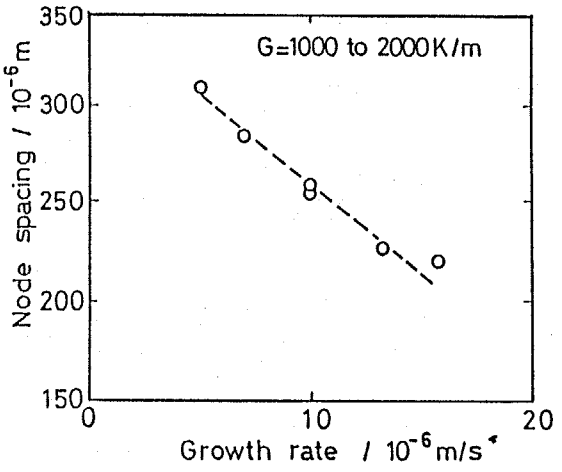



Fig. 4.23 Change in node spacing with growth rate.(33)

つれて減少することを報告した。　また平滑界面からくぼみ組織への変化の過程に関しては、結晶粒界あるいは試料の壁面から波が打ち寄せるようにくぼみが生成することを示した。　くぼみの配列の挙動は、Al-InやAl-Bi等の偏晶合金で見られる$L_2$相繊維の配列の挙動と非常によく似ている。　以上のことより、平滑な界面上に形成するくぼみは$L_2$相の形成場所を提供すると考えられる。

## 4.4.4　アルミニウム基偏晶合金の凝固機構

Al-In、Al-Bi合金をはじめとするアルミニウム基偏晶合金はG/R値に対応して、ほぼ同じ組織形態変化を示す。　前述した固相にぬれない固体あるいは液体粒子と成長界面との関係は、偏晶凝固界面における$L_2$相と成長界面との関係にも当てはまるものと考えられる。　純アルミニウムにおいて高G/R値で平滑な成長界面が形成するが、G/R値

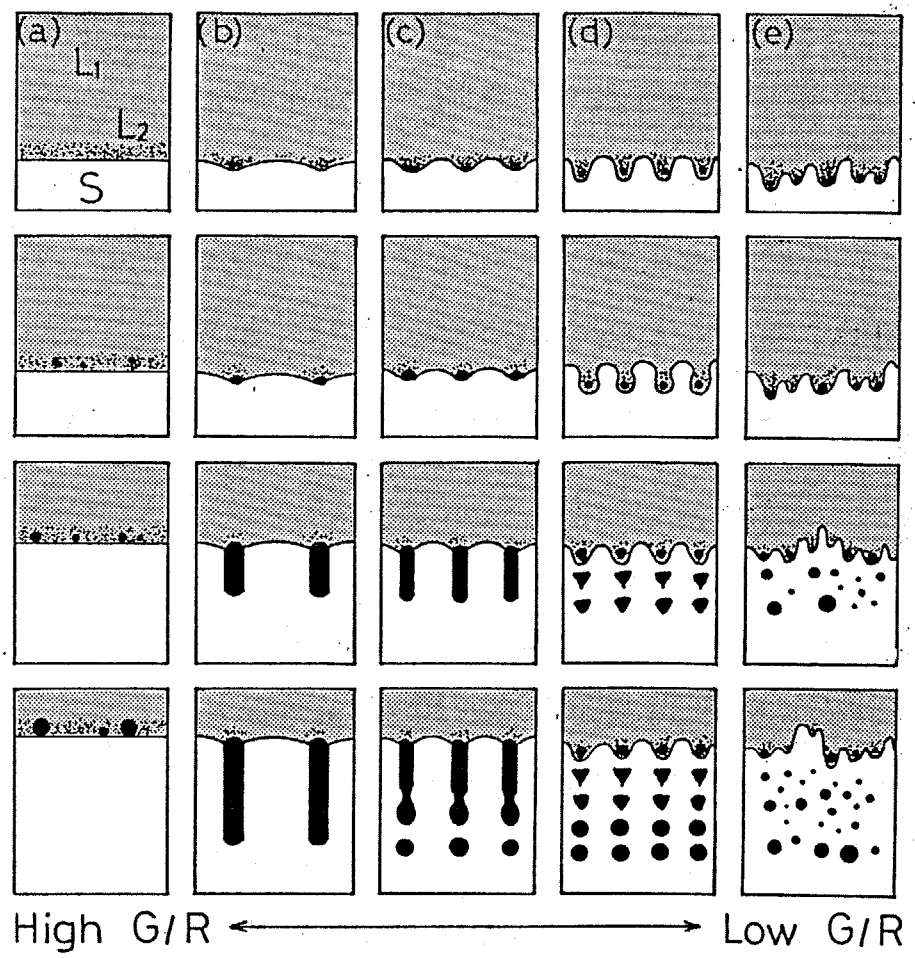



Fig. 4.24 Growth mechanism of monotectic composite in monotectic aluminium alloys.

の低下に伴い平滑界面上へ規則的なくぼみが形成する現象ならびに純アルミニウムに鉄を微量添加することにより界面の不安定性が増し、平滑界面からくぼみ組織への遷移G/R値が高G/R値側へ移る現象とAl-Bi合金におけるG/R値による凝固組織変化ならびにFe添加の影響とは良い対応を示しており、これはくぼみが$L_2$相の形成とその取り込みのための有効なサイトとなることを示唆している。　そこで、アルミニウム基偏晶合金の偏晶凝固機構を次のように考えた。

偏晶組成の合金融液$L_1$が偏晶温度に達すると$L_1$液相からAl固相と$L_2$液相とが分離生成するが、　この$L_2$相は排出された溶質の濃縮が最大

となる固-液界面のごく近傍に $\gamma_{SL_2} > \gamma_{SL_1} + \gamma_{L_1L_2}$ の界面エネルギーバランスに示されるように固相にぬれず、粒状の形態で生成する。 $L_2$ 液相は $L_1$ 液相に比べて密度が大きいため、浮上して凝固界面から離れてゆくようなことはなく、凝固界面近傍に留まり、また粒状の $L_2$ 相は互いに凝集して粗大化する。 G/R値が非常に大きな場合には、Fig. 4.24 (a)に示すように平滑な凝固界面が安定して得られる。 $L_2$ 相は前述した particle pushing 現象により、平滑な凝固界面によって押し上げられ、Al固相中に取り込まれず、その結果、Al単相からなる組織が形成する。 G/R値がわずかに低下し、Fig. 4.24 (b)に示すように固-液界面に規則的にくぼみが生ずるようになると、このくぼみは $L_2$ 相の有効な生成場所となる。 いったんこのような場所に $L_2$ 相が形成されれば、その後の偏晶反応により分離生成する $L_2$ 相成分は、くぼみの位置に形成したこれら既存の $L_2$ 相上にデポジットする。 Al固相の成長速度と $L_2$ 相成分のデポジットの速度が釣合う凝固条件において $L_2$ 相は凝固方向に沿って長く成長し、繊維状複合組織が得られる。 一方、G/R値が小さい場合には、Fig. 4.24 (e)に示すように固-液界面は不規則に乱れたセル状界面となり、$L_2$ 相はセルの溝をはじめとする乱れた界面の任意の場所においてAl固相内に取り込まれ、その結果、$L_2$ 相粒子のランダムな分散組織となる。 繊維状複合組織形成と $L_2$ 相粒子のランダムな分散組織形成との間の過渡的な現象として、固-液界面が規則的かつ大きくうねるような凝固条件においては、くぼみ内に凝集し、成長する $L_2$ 相が周期的かつ断続的に固相中に取り込まれて、Fig. 4.24 (d)に示すように粒子状 $L_2$ 相の配列組織となる。 また粒子状 $L_2$ 相の配列組織は Fig. 4.24 (c)に示すように、偏晶凝固により形成した繊維状 $L_2$ 相が偏晶反応終了後の冷却過程においてくびれ、分断し、球状化することによっても形成する。

Al-Bi合金に微量の鉄を添加することにより、Al-Bi二元合金ではAl単相の部分が現われる$5\times10^9$ KS/m²以上の高いG/R値においてもL₂相繊維が密に配列した組織が得られるのは、凝固界面前方への溶質Feの排出と濃縮によって引き起こされる組成的過冷却効果により平滑界面が得られる臨界のG/R値が上昇して、界面においてくぼみの発生が容易になるためである。　一方、固-液界面がセル状に乱れ始める臨界のG/R値も高G/R値側へ移るため、Al-Bi二元合金では繊維状複合組織が得られる$2\times10^9$ KS/m²のG/R値において、鉄を添加した合金の場合にはL₂相繊維の配列組織は得られない。

Parrら[6]は、Al-3.4mass% Bi二元合金では、規則的な偏晶複合組織は得られないが、この合金に0.2mass% Feを添加すると粒子状配列組織（これは繊維状のL₂相が偏晶凝固後の形状変化により粒状化したものと説明している）が得られることを報告した。　彼らは鉄の添加により界面が六角形セル組織となり、そのセルノードにL₂相が生成して繊維状L₂相が形成するとしている。　しかしアルミニウム中への鉄の最大固溶度は0.04mass% Feであるから、0.2mass%もの鉄の添加はそれをはるかに越えており、組織中、特にセルノードには著しい鉄の濃化が生じ、かなりの量の鉄化合物が晶出していると考えられる。　しかし、それについては何も述べられていない。　また彼らが示した横断面組織に見られるL₂相の配列様式は六角形セルのノードの位置ではなく、本実験で得られた規則的で、密な配列と同様なものであり、その点疑問を残している。　彼らは、Al-Bi二元合金では規則的な偏晶複合組織は得られないとしているが、彼らの実験は極めて大きな温度勾配のもとで行われており、本実験に比べてG/R値が1オーダー以上高い。　そのためL₂相の固相中への取り込みが行われなかったのではないだろうか。　そういう意味で、その添加量に関しては問題はあるが、鉄を添加した場合

にのみ繊維状複合組織が得られたものと考えられる。

また Grugel らは[7]、Parr らの結果に反論して、Al-Bi 二元合金でも繊維状複合組織が形成したとしているが、これは 99.999 mass% 純アルミニウムを用いた Parr らの実験に対して Grugel らの実験で用いられたアルミニウムの純度が 99.95 mass% で低いため、平滑界面とくぼみ組織との臨界の G/R 値が高く、成長界面上にくぼみが生じる凝固条件で実験が行われたためであると考えられる。

## 4.5 小 括

Al-Bi、Al-Pb および Al-Bi-Pb 合金を種々の凝固条件で一方向凝固し、組織形態ならびに偏晶凝固界面の観察を行った。その結果、これらの合金の偏晶凝固組織形態は温度勾配と凝固速度の比、G/R 値に依存して次のように変化することが示された。

いずれの合金においても G/R 値が $10^9$ Ks/m² より小さい場合には、Al マトリクス中に粒状あるいは短い棒状の $L_2$ 相がランダムに分散した組織となる。Al-Bi 合金では、およそ $(1\sim5)\times10^9$ Ks/m²、Al-Pb および Al-Bi-Pb 合金では、およそ $(1\sim2)\times10^9$ Ks/m² の G/R 値で凝固すると、Al-In 合金の場合と同様に Al マトリクス中に繊維状の $L_2$ 相が規則的かつ密に配列した繊維状複合組織が形成される。また繊維状複合組織は偏晶凝固終了後の冷却過程においてくびれ、分断し、球状化して粒子状配列組織へと変化する。Al-Bi 合金では 5×10⁹ Ks/m² 以上、Al-Pb および Al-Bi-Pb

合金では $2\times10^9$ Ks/m² 以上のG/R値において、Alマトリクス中に繊維状$L_2$相が広い間隔で配列した領域と$L_2$相繊維は観察されずに、Al単相が成長している領域とが観察される。　$L_2$相繊維が存在する領域としない領域は、偏晶セルによって分かれているのではなく、試料の横断面組織全面に波状的に広がっていた。　Al-Bi合金の偏晶凝固組織形態変化の遷移G/R値は、0.025mass%の鉄を添加し、凝固界面の形態を変化させることによって高G/R値側へ移行することが明らかになった。

以上の結果とAl-In合金における偏晶複合組織の形成機構を考慮することにより、アルミニウム基偏晶合金の偏晶凝固機構は次のように説明できる。　偏晶凝固により生成する$L_2$相は固相にぬれない形で生成する。そのため平滑な固-液界面が安定して得られる高G/R値の凝固条件のもとでは、$L_2$相はparticle pushing現象により凝固界面によって押し上げられ、Al固相中に取り込まれない。　従ってAl単相からなる凝固組織が形成する。　G/R値がわずかに低下し、固-液界面にくぼみが規則的に生ずると、$L_2$相の有効な生成場所が与えられる。　いったんこのような場所に$L_2$相が形成されれば、その後の偏晶反応によって分離する$L_2$相成分は、くぼみの位置に生成した既存の$L_2$相上にデポジットする。　Al固相の成長速度と$L_2$相成分のデポジットの速度が釣合う凝固条件においては、$L_2$相は凝固方向に沿って長く成長し、繊維状複合組織が形成する。　小さなG/R値のもとでは、固-液界面は不規則なセル状組織となり、$L_2$相は乱れた界面に取り込まれて$L_2$相粒子のランダムな分散組織となる。　繊維状複合組織形成と$L_2$相粒子のランダムな分散組織形成との間の過渡的な現象として、固-液界面が規則的かつ大きくうねる場合には、$L_2$相が周期的かつ断続的にAl固相内に取り込まれて粒子状$L_2$相の配列組織が形成する。　粒子状$L_2$相の配列組織は、偏晶反応終了後の冷却過程において$L_2$相繊維

がくびれ、分断し、球状化することによっても形成する。　微量の鉄の添加は界面前方への溶質鉄の濃縮による組成的過冷却を生じさせ、平滑な固-液界面を得るための臨界G/R値を上昇させて高G/R値のもとでのくぼみ組織の形成を促進する。　そのため鉄を添加したAl-Bi合金では、Al-Bi二元合金に比べ、より高いG/R値において繊維状複合組織が得られる。また、鉄の添加により界面がセル状に乱れ始める臨界のG/R値も高G/R値側へ移行するため、$2\times10^9 KS/m^2$のG/R値で凝固しても規則的な複合組織は得られなくなる。

# 第5章　一方向凝固したCu-Pb合金の偏晶凝固組織とその形成機構

## 5.1　はじめに

Cu-Pb偏晶合金の一方向凝固組織は、Livingston と Cline[4] および雄谷、神尾ら[3]によってほぼ同時に、互いに独立して報告された。そして高凝固速度で一方向凝固することによって、偏晶点近傍のある組成範囲に渡って不規則な形状をした複合組織（Livingston らはこれをロッド状組織と呼んだ）が形成されることを明らかにした。30000 K/m の高温度勾配下で行われた Livingston らの実験においては、約 $83 \times 10^{-6}$ m/S 以下の凝固速度でロッド状組織は形成されなくなり、粗大で不定形のPb相が分散した組織となるが、雄谷らが 1000 K/m の低い温度勾配下で行った実験では、$8.3 \times 10^{-6}$ m/S でも粗大ではあるがロッド状組織が得られている。　高凝固速度で得られる偏晶凝固組織に関しては、その後 Grugel ら[5]、Derby ら[13]によって報告がなされ、ロッド間隔と凝固速度との関係やロッド間隔に及ぼす温度勾配の影響が検討された。　しかし凝固速度の低下に伴う組織変化については明らかにされておらず、またアルミニウム基偏晶合金で示したような定常成長が予測される小さな凝固速度での偏晶凝固組織についてはいまだ知られていない。

一方、Cu-Pb合金における偏晶凝固組織の形成機構については、第4章で述べたような偏晶凝固界面でのS、$L_1$、$L_2$ 3相間の界面エ

ネルギーバランスや非ぬれ性の介在物の固相中への取り込みの挙動から議論されている。[4][5] また高凝固速度で得られるロッド状複合組織の形状が不規則で、かつその間隔の温度勾配依存性に類似点があることからAl-Si共晶合金の成長機構と対比した報告もある。[13] しかし、それらのいずれもが偏晶凝固組織の形成機構について明確な解釈を与えるにいたっていない。

本実験においては、30～56 mass% Pb組成の合金を種々の温度勾配および凝固速度で一方向凝固し、偏晶凝固組織形態に及ぼす組成、凝固速度ならびに温度勾配の影響について明らかにする。 さらにこれらの合金を一方向凝固の途中で急冷し、種々の凝固条件における偏晶凝固界面形態を観察して、Cu-Pb合金の偏晶凝固機構について検討する。

## 5.2 実験方法

### 5.2.1 合金の溶製

純度99.9 mass% Cu、99.9 mass% Pbを用いて各々所定組成の試料を溶製した。 溶解は高周波誘導加熱炉ならびに電気抵抗炉で行った。 高純度の電極用黒鉛を加工したるつぼを使用し、黒鉛の優先酸化に伴う還元性雰囲気により溶湯の酸化を防止した。銅溶湯に塊状の鉛を単に添加しただけで均一な合金融液を得るには、高温で、かつ長時間の加熱保持を要するため、鉛の蒸発による損耗が大きく、従って所定組成の合金融液を得ることが困難で

ある。　そこで本実験では、0.5 mm 以下の厚さに圧延し、20 mm × 20 mm の小片にした鉛を少量ずつ 1200 K に加熱保持した銅溶湯に添加することにより、比較的低温度で、かつ短時間に均一組成の合金融液を得た。　なお、溶湯温度は石英管で保護した白金－白金ロジウム熱電対により測定した。

### 5.2.2　一方向凝固ならびに中断焼入れ

本実験においては広い範囲の凝固条件で一方向凝固を行うために、Al-In 合金の場合と同様、Fig. 3.1 に示した3種類の装置を使用した。

(a)のチル鋳造法では、上述した手順で得た合金溶湯 1000～1200 g を銅製水冷チル板上に設置した内径 50 mm、高さ 150 mm の断熱性鋳型に注湯し、溶湯を水冷チル板による優先的な熱抽出により、鋳型下端から上端に向って急速に凝固させた。　保持炉によって 773 K に加熱保持された断熱性鋳型の空間には、チル板から 10、20、30、50、70 および 90 mm の各位置にクロメル・アルメル熱電対を挿入し、多ペン式自動記録計により各位置での冷却曲線を得た。　なお、断熱性鋳型の内壁にアルミナを塗布して鉛のさし込みを防止した。　チル鋳造法により $278 \times 10^{-6}$ m/S 以上の凝固速度で一方向凝固することができた。

(b)の管状電気炉引上げ法では、合金溶湯約 500 g を銅チルブロック上に設置した内径 25 mm、高さ 130 mm、底部の厚みが 10 mm の黒鉛製鋳型に注湯して一方向凝固させた。　クロメル・アルメル熱電対を鋳型空間の、鋳型底部から 10、20、30、50、70 および 90 mm の位置に挿入し、各位置における冷却曲線を得た。　凝固速度は、主として電気炉の引上げ速度を変えることによって制御され、これにより $(11 \sim 278) \times 10^{-6}$ m/S の凝固速度が得られた。　一方向凝固途中での試料の急冷は、3.2.1 で述

べたように、すばやく黒鉛製鋳型を炉外に取り出し、鋳型ごと水中に焼入れる方法で行った。

(c)の高周波誘導加熱コイル内をアルミナるつぼを降下させる方法では、まず所定の組成の供試材料を外径17mm、内径13mm、長さ600mmの高純度アルミナるつぼ管に挿入し、それをアルゴン雰囲気下で高周波誘導加熱による部分的溶解により再溶解してるつぼ管内を完全に溶湯で満たした。その後、るつぼ管を所定速度で降下させ、試料下部からの放熱によって試料下端から上端へと溶湯を一方向凝固させた。凝固条件は、るつぼ管空間に挿入した外径5mmの透明石英管で保護した2対または3対のクロメル・アルメル熱電対によって測定した。なお、供試材料は所定の手順で溶製した合金融液を内径12mm、深さ90mmの黒鉛製鋳型に注湯し、約150K/Sの冷却速度で急冷して作成した。一方向凝固途中での試料の急冷方法は、すでに3.2.1で述べたように、アルミナるつぼ管を装置下部に設置した水スプレー中へすばやく移動して行った。

### 5.2.3 組織観察

前述のようにして作成した試料をグラインダー・カッターを用いて凝固方向に平行な中央断面で切断し、一方をマクロ組織観察、他方をミクロ組織観察に使用した。

マクロ組織；#100から#800までの耐水研摩紙で研摩後、50%$HNO_3$水溶液を用いて腐食し、Pb相のマクロ的な分散およびCu相のマクロ的な結晶成長形態を観察した。

ミクロ組織；#100から#1200までの耐水研摩紙で研摩を行った後、2段階の粒度のアルミナ研摩剤を用いてば布仕上げを行った。試料は、通常腐食を施さずに光学顕微鏡観察およびSEM像観察に供したが、光

学顕微鏡観察に際しては、ミクロ腐食液として、適宜 25% $HNO_3$ 水溶液を使用した。　なお SEM像観察は、加速電圧 25kV、吸収電流量 $3\times10^{-9}$A の条件で行った。

### 5.2.4　Pb相間隔、Pb相の径および鉛濃度の測定

試料の凝固方向に垂直な断面の組織を走査型電子顕微鏡で 600倍に拡大し、反射電子像を撮影して、それより単位面積あたりの Pb相の数を数えることにより、Pb相間隔 $\lambda$ を求めた。　粗大な組織に関しては万能投影機を用いて組織を 50～300倍に拡大し、同様に測定した。

細かい鉛相の径 $d$ の測定は、600倍の倍率で撮影した反射電子像のネガフィルムを万能投影機で 10倍に拡大し、約100個の Pb相について直接測定を行い、その平均値を求めた。　粗大な Pb相からなる組織については、万能投影機で 50～300倍に拡大して同様な方法で測定した。

銅マトリクス中の鉛を化学的あるいは電気化学的に分離し、その重量を測定して鉛濃度を求める方法は誤差が大きく、その値の信頼性が低いため、本実験では、凝固方向に垂直な断面の組織の反射電子像をもとに点算法によって鉛濃度を測定した。　600倍の倍率で撮影した反射電子像のネガフィルムを万能投影機で 10～20倍に拡大し、投影機のスクリーンに 10mm 方眼のメッシュをあてて、Pb相が占める交点数を測定した。　このときの総交点数は 2000以上とした。　また粗大な Pb相が分布した組織をもつ試料の場合は、試料そのものを直接万能投影機で 10～200倍に拡大して、同様に測定を行った。

# 5.3 結果および考察

## 5.3.1 Cu-Pb合金の一方向凝固組織

### 5.3.1.1 高凝固速度での偏晶複合組織の形成

(i) 合金組成の影響

急速一方向凝固して得られた Cu-30 mass% Pb ～ Cu-56 mass% Pb 各合金のマクロ組織を Fig. 5.1 (a)～(e) に示す。凝固条件は、凝固速度 R が (5600～560)×$10^{-6}$ m/s、温度勾配 G は 8000 K/m ～ 500 K/m で各合金ともほぼ同じである。凝固速度、温度勾配いずれの値も、チルに接触している試料下端で最大値を示し、試料上方に向かうにつれて指数関数的に減少する。

各合金ともチル近傍にチル晶領域が観察されるものの、熱の抽出方向と平行に柱状晶が十分発達しており、安定した方向性凝固が行われている。これらのマクロ組織で顕著な違いが認められるのは過偏晶組成の Cu-56 mass% Pb 合金である。この試料には粗大な塊状ならびに cap 状の Pb 相が数多く観察され、それらは試料下部のものほどその大きさを増している。偏晶凝固に先立ち、miscibility gap で分離生成した Pb 富の $L_2$ 相は、$L_1$ 相に比べて密度が大きく、また融液中の流動等によって互いに凝集し、粗大になるため溶湯中を沈降する。すなわち Pb 富の $L_2$ 相が、その粗大化および沈降の過程で、下方より成長してきた偏晶凝固相に順次とらえられることにより Fig. 5.1 (e) の組織が形成される。このような組織形態は、過偏晶組成合金において見られ、鉛組成が高いほど顕著になる。しかし、偏晶組成に近い過偏晶組成合金の場合には、この試料のように大きな凝固速度

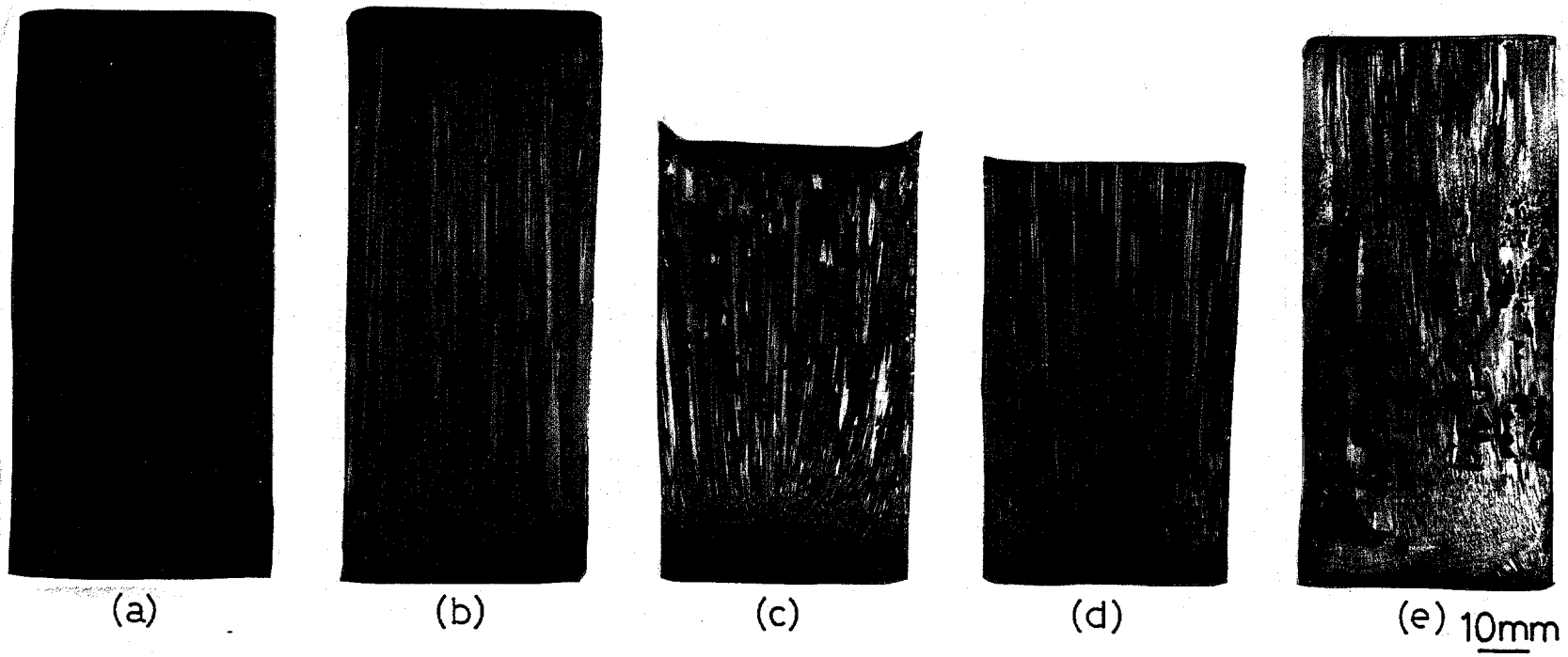



Fig. 5.1 Macrostructures of monotectic Cu-Pb alloys in rapidly unidirectional freezing.

(a) Cu-30 mass% Pb alloy. (b) Cu-34 mass% Pb alloy.
(c) Cu-36 mass% Pb alloy. (d) Cu-46 mass% Pb alloy.
(e) Cu-56 mass% Pb alloy.

ならびに温度勾配で一方向凝固するとFig. 5.1 (d)のようにマクロ的に観察できるようなPb相は認められなくなる。

凝固速度が、$1000 \times 10^{-6}$ m/Sで一定の場合の、合金組成によるミクロ組織の変化をFig. 5.2に示す。 亜偏晶組成のCu-30 mass% Pb合金では、デンドライト状組織であり、デンドライトのセルおよびアーム間隙に不定形のPb相が分布している。 この組織は、初晶のデンドライト成長とその後の偏晶凝固により既存のCuデンドライト上へ新たな固相がデポジットして形成された組織で、亜偏晶合金の典型的な一方向凝固組織である。 この場合、組織は初晶デンドライトの大きさや形態に依存し、凝固速度が大きいほどデンドライト組織は細かくなり、同時にセルやアーム間隙のPb相の分布も細かくなる。

偏晶組成のCu-36 mass% Pb合金では、凝固方向に伸びた、直線性の低いPb相がCuマトリクス中に密に配列した複合組織となる。

過偏晶組成のCu-56 mass% Pb合金では、この偏晶複合組織の中に粗大な、不定形あるいはcap状のPb相が埋込まれたような組織となる。比較的粗大なcap状のPb相中には、細かいCuデンドライトが観察される。偏晶反応終了後、偏晶複合組織に閉じ込められたcap状の$L_2$相から、溶解度曲線に沿って晶出する銅成分は、通常$L_2$相と固相マトリクスとの界面にデポジットして、$L_2$相の周囲にCu富な層を形成する。 しかし、$L_2$相が粗大な場合には$L_2$相のバルク中にもCu相の生成と成長が起こり、このようなデンドライト組織を呈する。 cap状のPb相は、Fig. 5.3に示すように試料下部ほど大きく、重力偏析の傾向が顕著である。

(ii) 偏晶複合組織形態の凝固速度による変化

Cu-36 mass% Pb合金を種々の凝固速度で一方向凝固して得られた

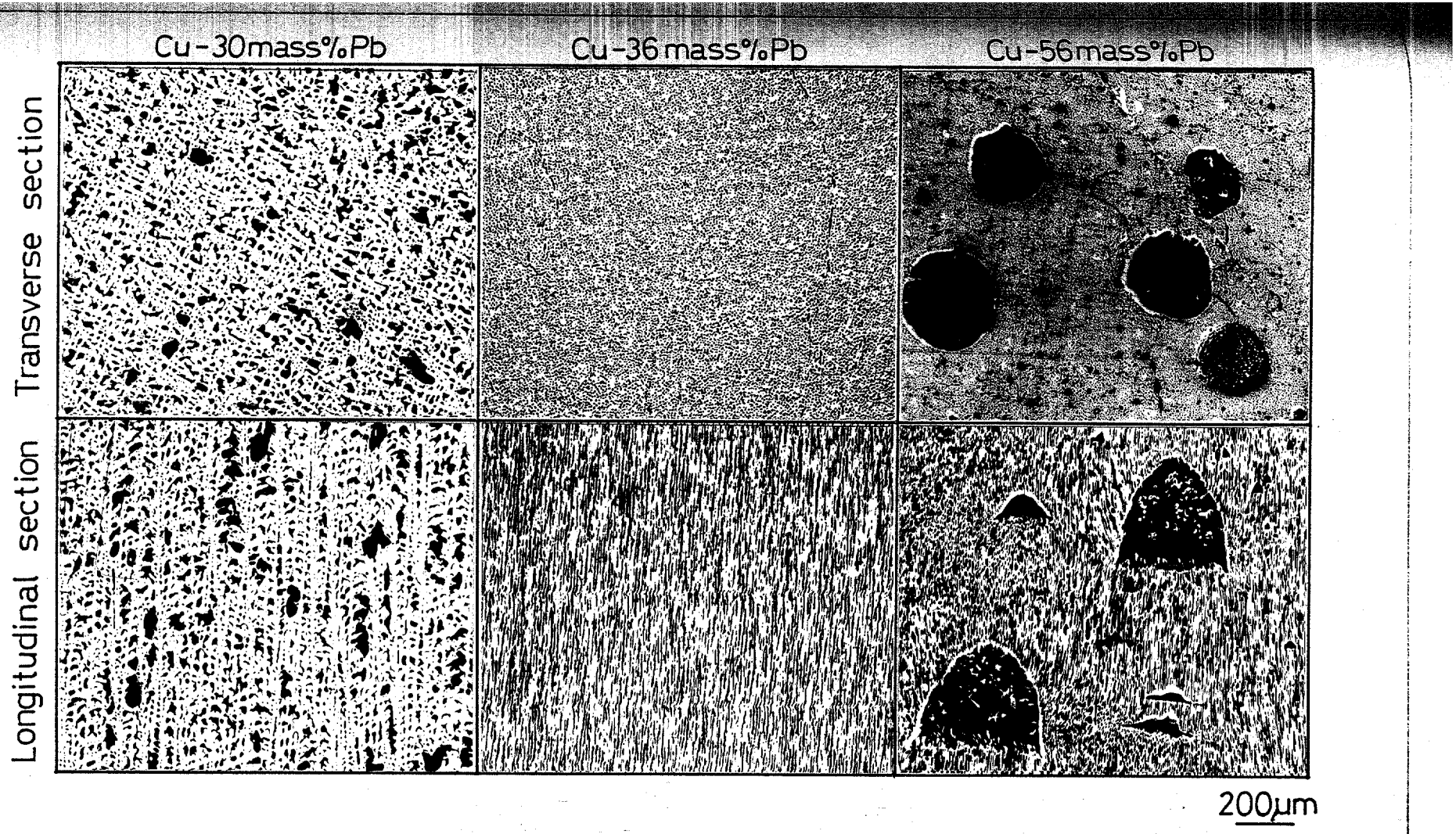



Fig. 5.2 Influence of Pb composition on the microstructures of Cu-Pb alloys grown at 1000 x $10^{-6}$m/s.

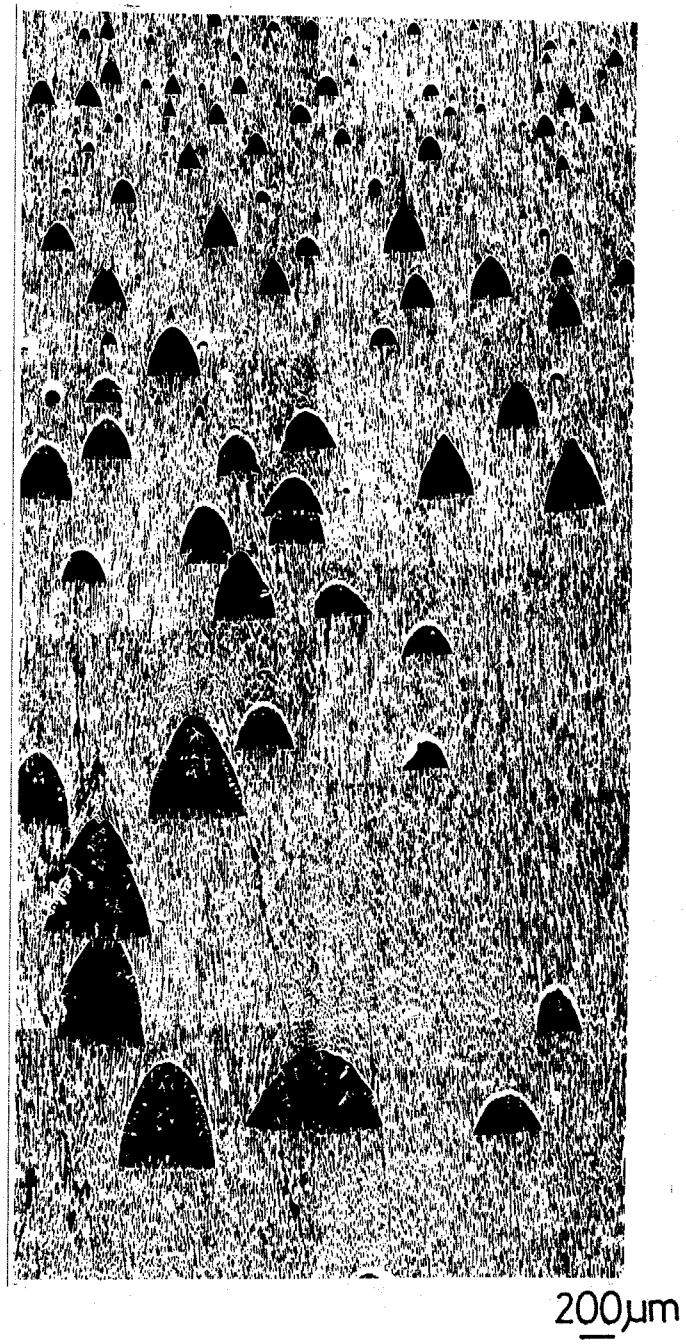



Fig. 5.3 Longitudinal section showing cap-like Pb drops superimposed on the monotectic composite in hypermonotectic Cu-56 mass% Pb alloys.

偏晶複合組織を Fig. 5.4 に示す。 最初にこの組織を示したのは、Livingston ら[4]であり、彼らはこれを"ロッド状複合組織"と呼んだ。しかし、組織を詳しく観察すると、これらは一方向凝固した共晶合金やアルミニウム基偏晶合金で見られるような、いわゆる円柱状を呈してはおらず、不規則に枝分かれしており、Pb相同士の連結もしばしば観察される。成長方向に伸びたこれらPb相は、微細なcap状のPb相が次々に積み重なって成長したように見られ、それらは凝固速度が小さくなるほど顕著になる。 横断面組織に見られるPb相の大きさとその分布は、凝固速度が大きな場合では均一であるが、凝固速度が小さくなるにつれて粗大なものと細かいものが混在するようになる。 これは縦断面組織に見られるようにPb相の形状が低凝固速度のものほど不規則になり、かつアスペクト比が小さくなっているためである。 上述したような特異な組織形態の生成ならびに後述するようにより低凝固速度においては、このような複合組織が形成されないことから考えて、Fig. 5.4 の組織を"ロッド状"と呼ぶのは適当でないように思われる。 よって、今後これらの組織を"不規則偏晶複合組織"あるいは単に"不規則複合組織"と呼ぶことにする。

(iii) 不規則偏晶複合組織形成のための組成ならびに凝固速度範囲

高凝固速度で生成する組織形態を鉛組成および凝固速度で整理した結果を Fig. 5.5 に示す。 組織形態は、初晶のCu相がデンドライト状に成長している組織、 不規則複合組織 そしてその複合組織に加えてcap状のPb相が生成している組織の3種類に大きく分類した。

本実験では、凝固速度がおよそ $2800\times10^{-6}$ m/s 以上の場合、34~50 mass% Pb の広い組成範囲で不規則複合組織が得られた。

不規則複合組織の横断面におけるPb相の間隔 λ を凝固速度 R

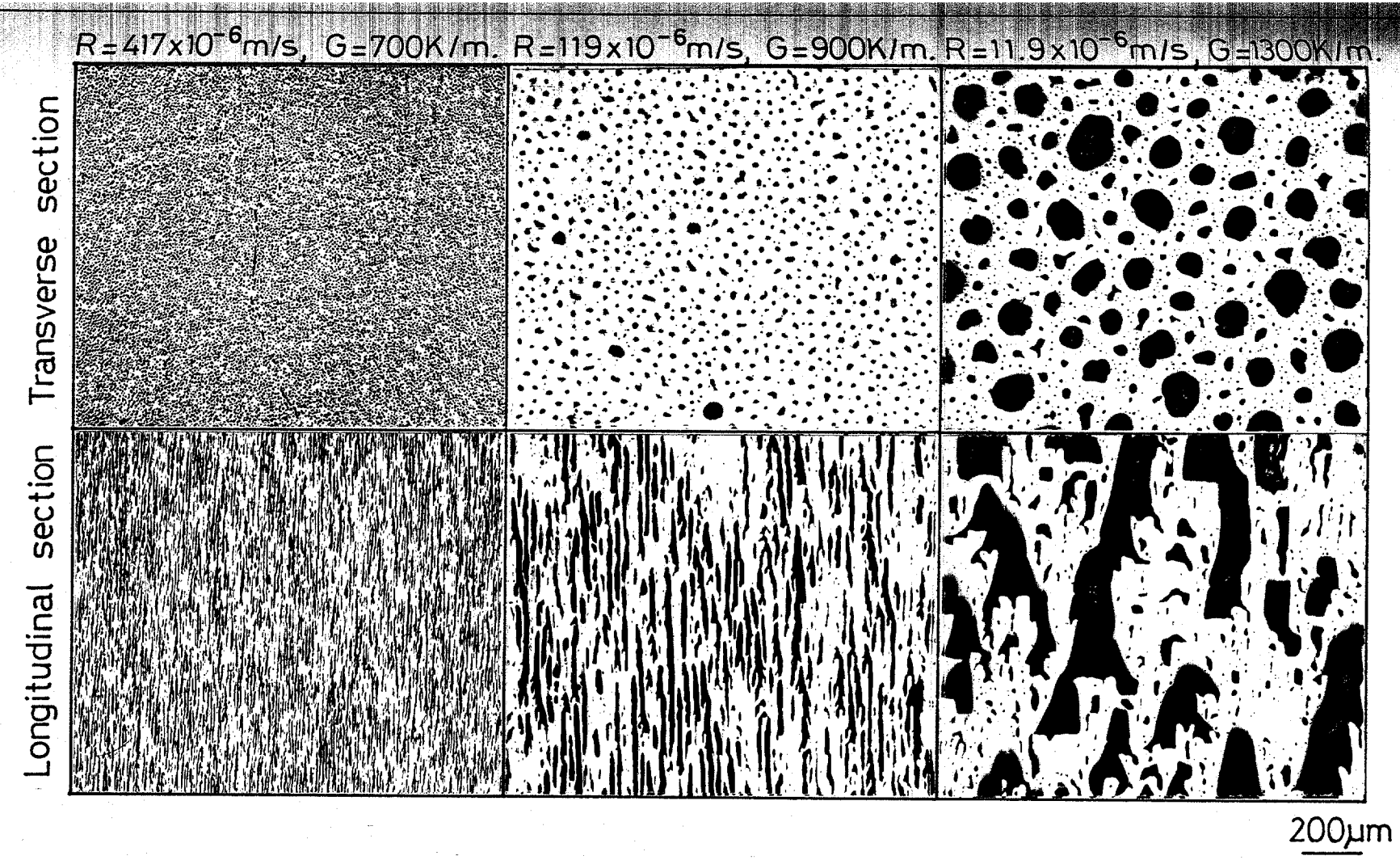



Fig. 5.4 Influence of growth rate on the morphology of monotectic composite structures.

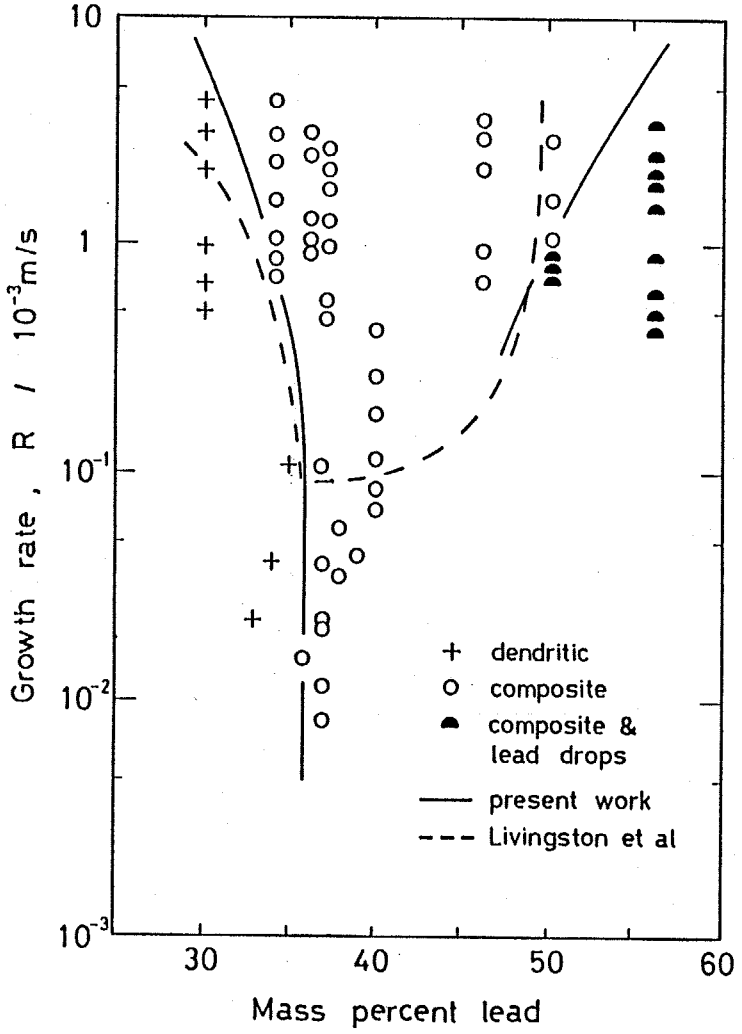



Fig. 5.5 Influence of growth rate and Pb composition on the morphology of unidirectionally solidified Cu-Pb alloys.

で整理すると Fig. 5.6 の関係が得られた。 直線の勾配は −1/2 であり、これより $\lambda \propto R^{-1/2}$ または $\lambda^2 R = const$ であることが明らかとなった。

Pb相間隔は Cu-36 mass% Pb 組成よりも Cu-46 mass% Pb 組成の方が全体的に大きくなっているが、 Cu-56 mass% Pb 組成では Cu-36 mass% Pb 組成の場合とほとんど変わらなくなる。 これは Cu-56 mass% Pb 合金では前述のように cap 状の Pb 相が生成して過偏晶分の鉛が放出されるためであると思われる。 一方、Cu-46 mass% Pb 組成では、λ が全体的に大

きくなっている分、Fig. 5.7 に示すようにPb相の径 $d$ も大きくなっており、合金組成と対応している。

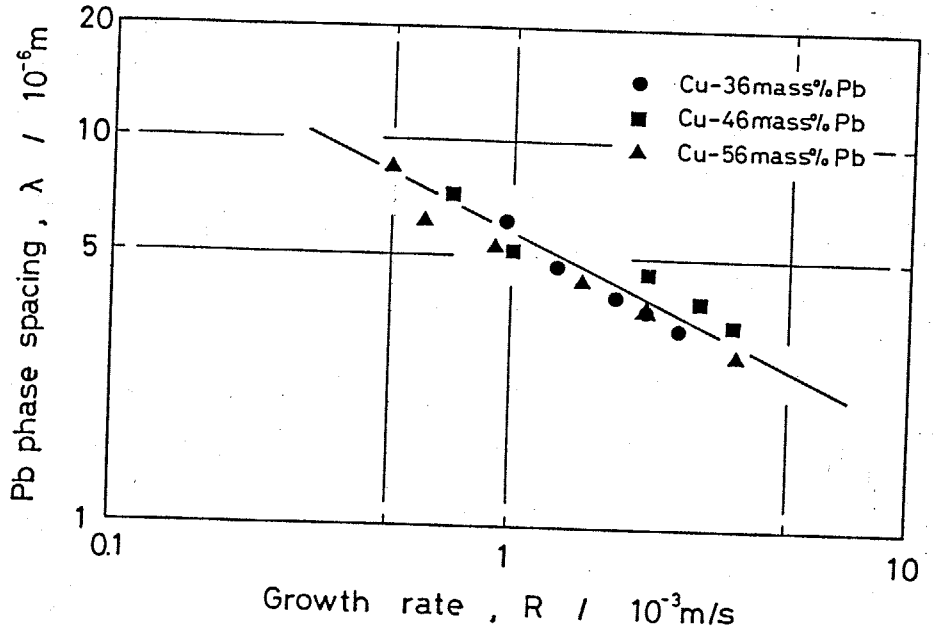



Fig. 5.6 Change in Pb phase spacing with growth rate.

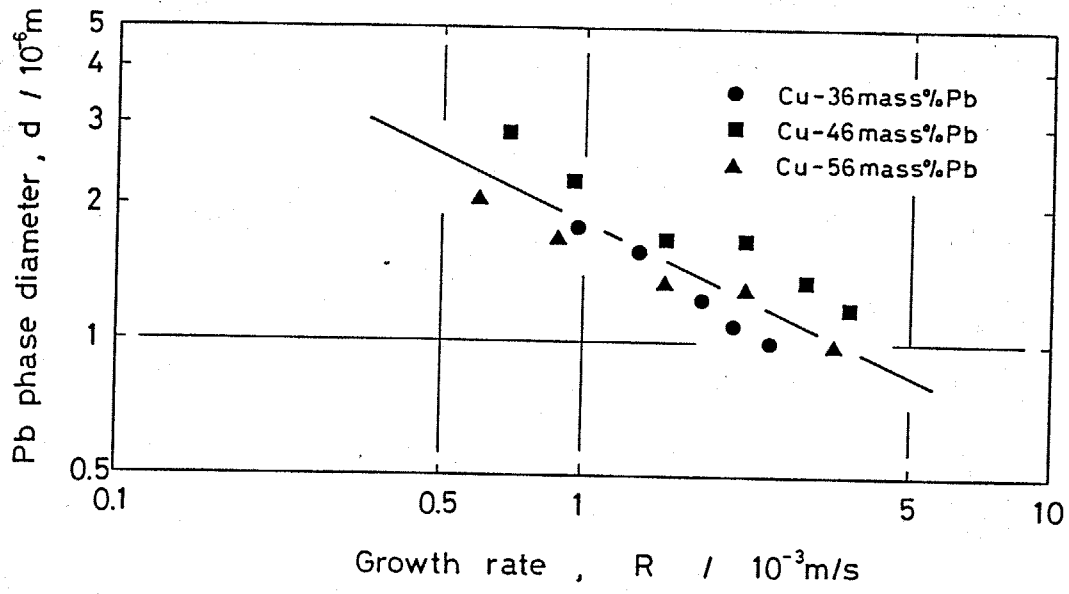



Fig. 5.7 Change in Pb phase diameter with growth rate.

Pb相間隔λと凝固速度Rとの関係については、Livingston[4], Derby[13], Grugel[5]らによって $\lambda^2 R = const.$ の関係が成立することが報告されている。Table 5.1にこれまで報告された $\lambda^2 R$ の値を、本実験で得られた結果と比較して示した。

$\lambda^2 R$ の値は、ほぼ等しいが、温度勾配が小さくなるにつれて大きくなる傾向がある。

Table 5.1 Influence of temperature gradient on the value of $\lambda^2 R$.

| Reference | $\lambda^2 R$ ($\times 10^{-14} m^3/s$) | G (K/m) |
|---|---|---|
| Derby[13] | 5.6 | 6000 |
| Present work | 3.0 | 500~8000 |
| Derby[13] | 3.0 | 12000 |
| Grugel[5] | 2.8 | 15000 |
| Livingston[4] | 2.0 | 30000 |

Figure 5.5 において Livingston らは、"ロッド状複合組織"（不規則複合組織）が得られるのは、およそ $83 \times 10^{-6}$ m/S 以上の凝固速度で一方向凝固した場合であり、それ以下の凝固速度では粗大な cap 状あるいは不定形のPb相が分散した組織（彼らはこれを"崩れた組織"と呼んだ）となることを報告している。なお、彼らの実験は 30000K/m の極めて大きな温度勾配下で行われたものである。本実験では $83 \times 10^{-6}$ m/S 程度の凝固速度でも Fig. 5.4 の $119 \times 10^{-6}$ m/S の場合と同様な組織形態をとる。そして凝固速度が $11.1 \times 10^{-6}$ m/S 以下で、かつ温度勾配が 2000K/m 以下の場合に"崩れた組織"となった。また雄谷、神尾ら[3]の報告によると、温度勾配が 1000 K/m の場合には $8.3 \times 10^{-6}$ m/S でも、粗大ではあるがアスペクト比の大きなPb相が密に配列した複合組織が得られている。以上のことから、温度勾配が低くなるほど、不規則偏晶複合組織が得られる臨界の凝固速度は低凝固速度側に移ると考えられる。本実験において $(83 \sim 14) \times 10^{-6}$ m/S の凝固速度が得られる際の温度勾配は、平均 2000 K/m であり、Livingston らの 30000K/m の温度勾配に

比べてかなり小さいため、より低凝固速度側まで複合組織が形成されたと考えられる。

### 5.3.1.2 低凝固速度における偏晶凝固組織

偏晶組成の Cu-36 mass% Pb 合金を 6000 K/m の温度勾配のもとで各々 11.1、2.8 および $0.83 \times 10^{-6}$ m/s の小さな凝固速度で一方向凝固した。Figure 5.8 にこれらのマクロ組織を示す。凝固界面形態の観察を行うため、試料は成長途中で急冷されており、急冷された箇所は試料上部の柱状晶が見られない部分である。

$11.1 \times 10^{-6}$ m/s では、写真中黒く現われている Pb 富な領域と柱状晶からなる Cu 富な領域とが周期的に繰返すバンド状組織となる。

$0.83 \times 10^{-6}$ m/s では $11 \times 10^{-6}$ m/s の場合のような Pb 相の著しい濃化領域は見られないが、比較的 Pb 富な領域と非常に Pb 量の少ない領域とが、より大きな周期で繰返す組織となる。

$2.8 \times 10^{-6}$ m/s の場合は、丁度これらの中間で、バン

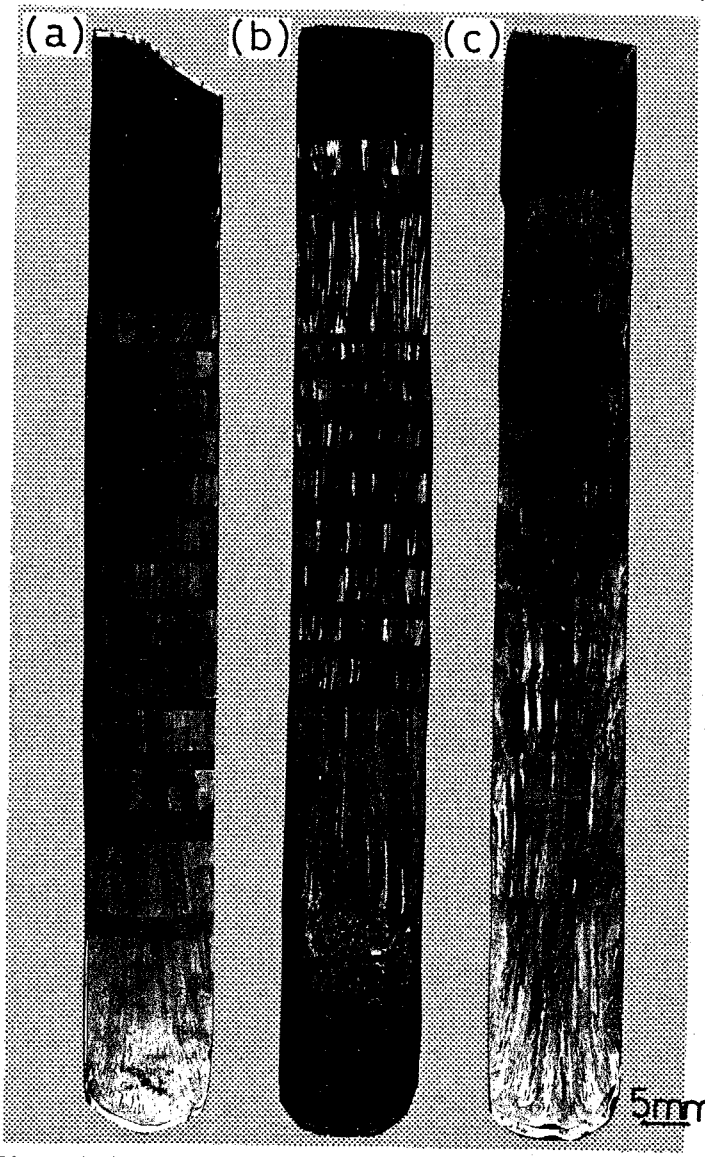



Fig. 5.8 Macrostructures of Cu-36 mass% Pb alloys unidirectionally solidified at various growth rate under temperature gradient of 6000K/m.
(a) R = 11.1 x $10^{-6}$m/s. (b) R = 2.8 x $10^{-6}$m/s. (c) R = 0.83 x $10^{-6}$m/s.

ド状組織は形成されているが、Pb富領域の濃化の程度は $11.1\times10^{-6}$ m/Sの場合に比べ小さく、また各々のPb富層の幅が広くなっている。

各試料のミクロ組織を Fig. 5.9 ~ Fig. 5.11 に示す。$11.1\times10^{-6}$m/S で一方向凝固した試料では、Cuマトリクス中に取り込まれているPb相の量は比較的多いが、それらは変形した cap 状もしくは不定形を呈している。Pb富な領域における鉛の濃化は著しく、Pb相のマトリクス中に見られるデンドライトは、偏晶反応終了後の冷却過程においてPb富な $L_2$ 相から晶出したCu相である。また Pb富なバンドの底部は非常に平滑である。凝固速度が $2.8\times10^{-6}$ m/S では、Cuマトリクス中のPb相の量は非常に少なくなり、主としてセル境界に分布するようになる。Pb富な領域は、Pb相と枝状のCu相との混合組織となっている。$0.83\times10^{-6}$ m/S では、Pb富な領域とCu富な領域とが長範囲に繰返すが、Pb相の局部的な濃化はかなり軽減されている。各々の領域での鉛組成は $2.8\times10^{-6}$m/S の場合より幾分少なくなるが、あまり変化はなかった。

Figure 5.9 のようなバンド状組織に関しては、Livingston ら[4]が、温度勾配 30000 K/m、凝固速度 $44\times10^{-6}$m/S で一方向凝固した試料中に局部的に現われたことを報告しているが、これ以下の凝固速度において得られる凝固組織形態に関する報告はこれまでなされていなかった。本実験での温度勾配は 6000 K/m であるから、バンド状組織が形成される条件は G/R 値にして $5.4\times10^{8}$ KS/m² となる。一方、Livingston らのそれは $6.4\times10^{8}$ KS/m² であり、両者はほぼ一致する。

凝固速度が $11\times10^{-6}$m/S 以下であっても、温度勾配が 2000K/m と小さい場合にはバンド状組織は形成されず、試料全体に渡ってほぼ等量に、凝固方向にわずかに伸びた粗大で、不定形のPb相が分散する。Fig. 5.12 に凝固速度が $4.2\times10^{-6}$ m/S の組織を示す。

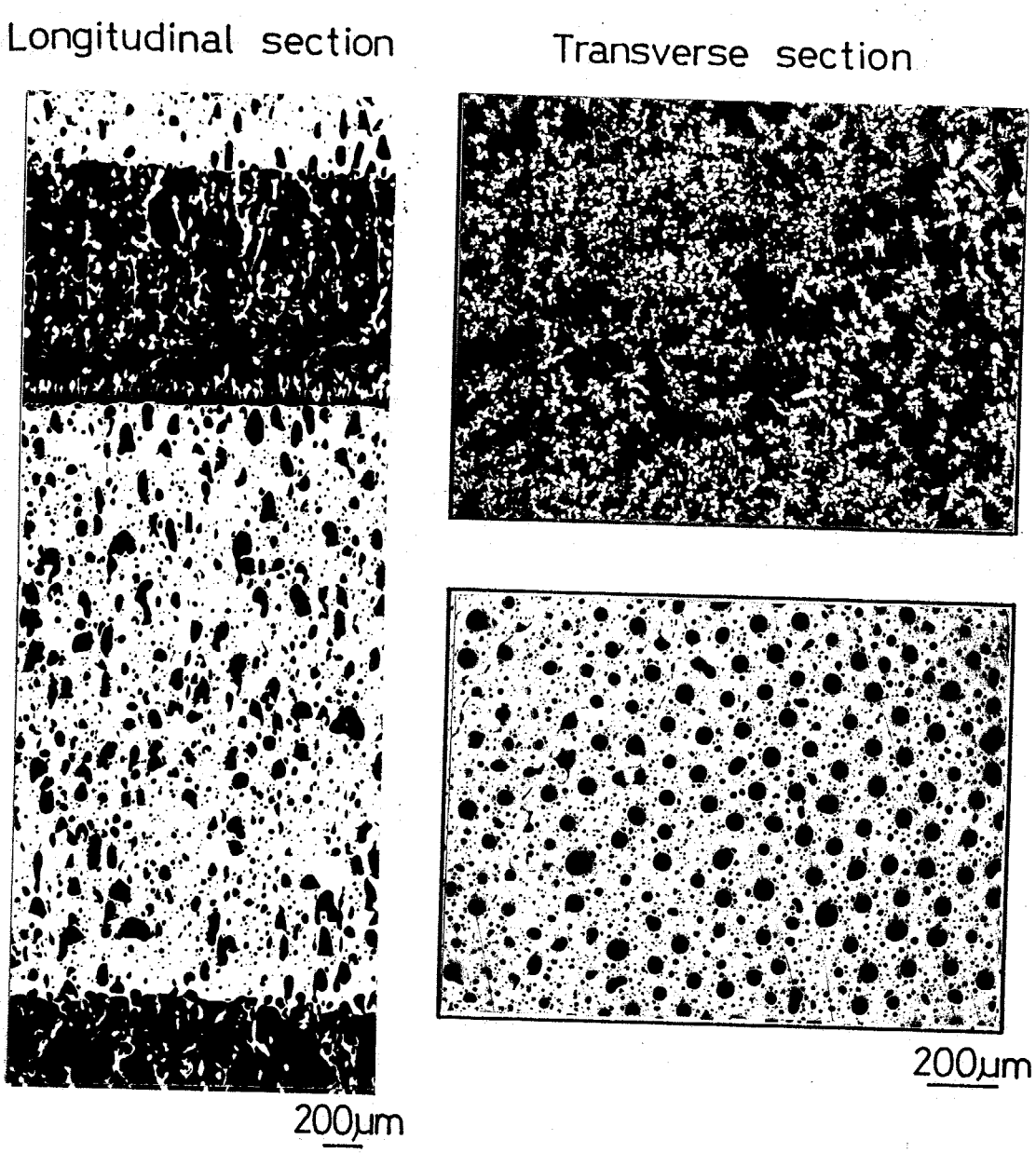



Fig. 5.9 Microstructures of Cu-36 mass% Pb alloys solidified unidirectionally at low growth rate.
R = 11.1 x $10^{-6}$m/s, G = 6000K/m.

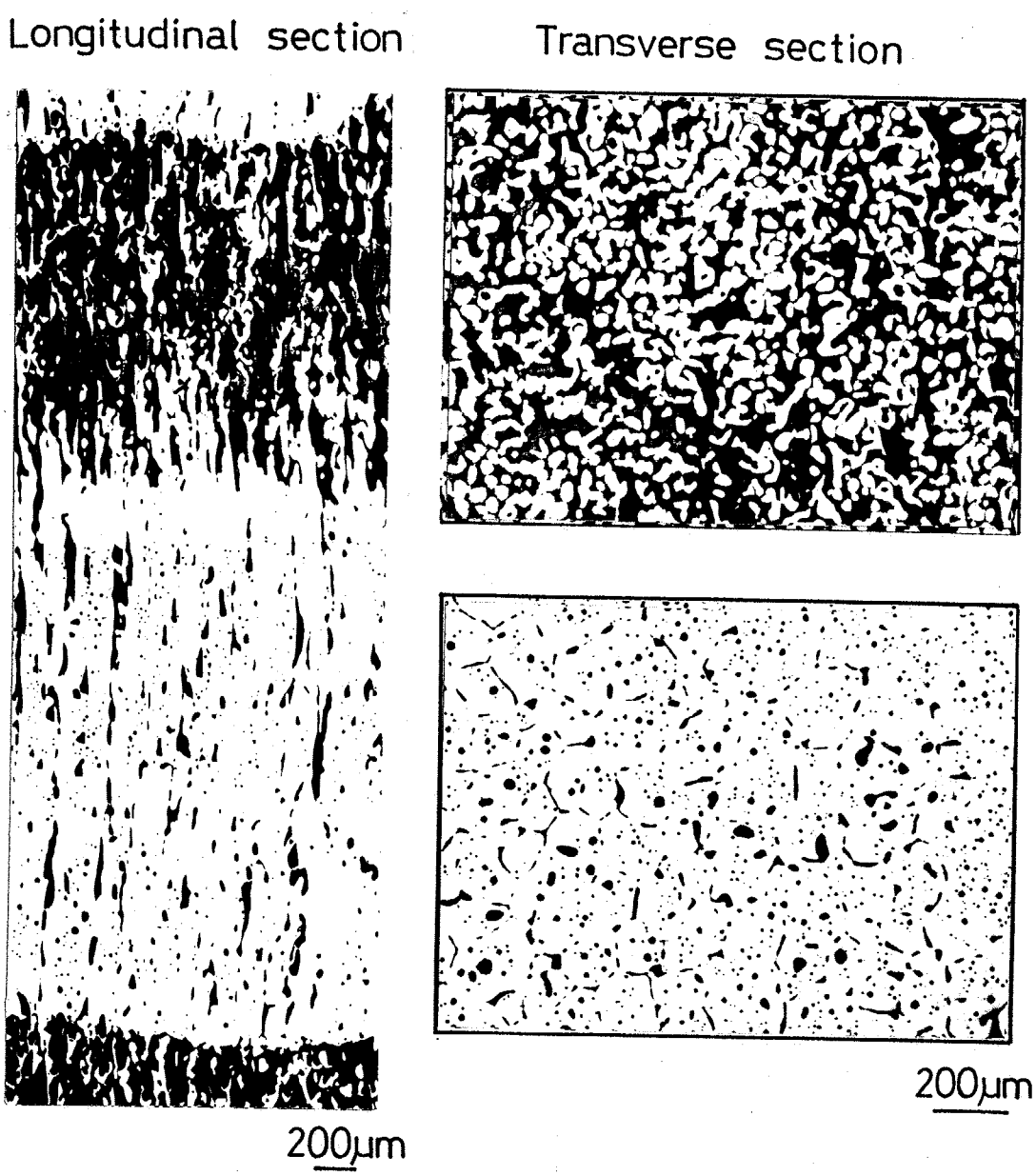



Fig. 5.10 Microstructures of Cu-36 mass% Pb alloys solidified unidirectionally at low growth rate. R = 2.8 x $10^{-6}$m/s, G = 6000K/m.

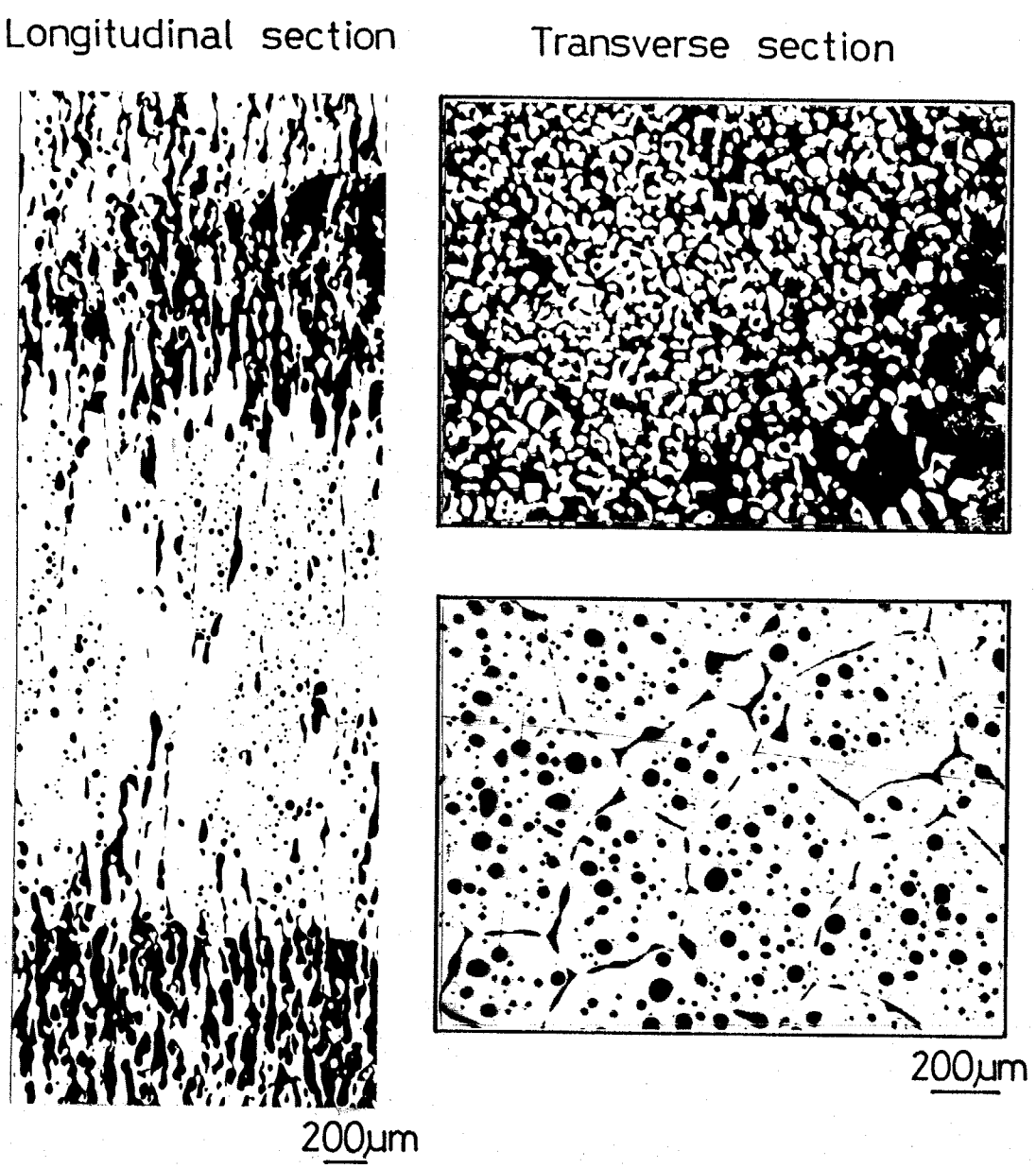



Fig. 5.11 Microstructures of Cu-36 mass% Pb alloys solidified unidirectionally at low growth rate. $R = 0.83 \times 10^{-6}$ m/s, G = 6000K/m.

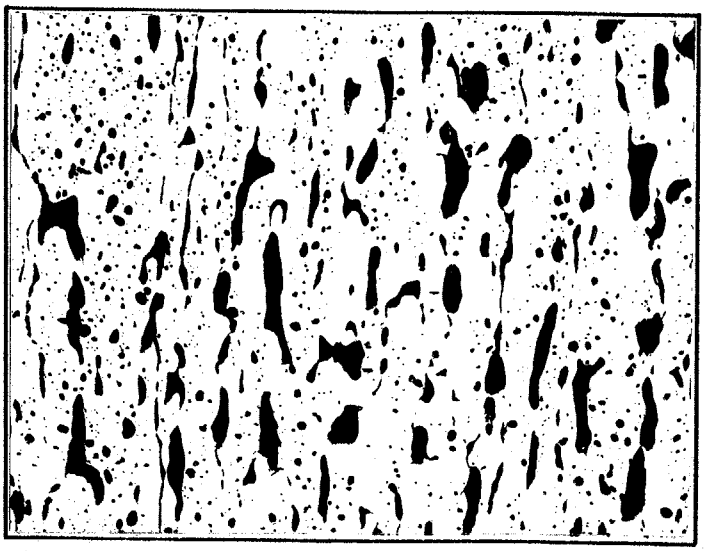



Fig. 5.12 Longitudinal section of Cu-36 mass% Pb alloys solidified unidirectionally under low temperature gradient.
R = 4.2 x $10^{-6}$ m/s, G = 2000K/m.

### 5.3.1.3 偏晶複合組織の熱的安定性

低凝固速度で形成される組織について検討する場合には、組織の安定性が問題となる。そこで、417、119 および 11.9×$10^{-6}$ m/s の各凝固速度で形成された不規則複合組織を還元性雰囲気に保った電気抵抗炉を用い、偏晶温度より35K低い1193Kの高温で種々の時間加熱保持し、組織形態の変化を観察した。Figure 5.13にその結果を示す。

417×$10^{-6}$ m/s で形成した不規則で細い Pb 相は、3.6 kS の加熱により分断し、10.8 kS でそれらが粗大化を開始する。そして 72 kS 後には非常に粗大な組織へと変化した。119×$10^{-6}$ m/s の試料では、まず、3.6 kS で細い枝状の部分が消え、全体がロッド状になった後、時間の経過に伴って粗大化する。一方、11.9×$10^{-6}$ m/s の試料では 3.6 kS の保持によって粗大なロッド状の Pb 相および不定形の Pb 相の界面がだれてくるが、熱処理前の組織が粗大な場合には、Pb相の分断は見られず、時間の経過とともにロッド状の Pb 相が全体にまるみを帯びた組織へと変化する。

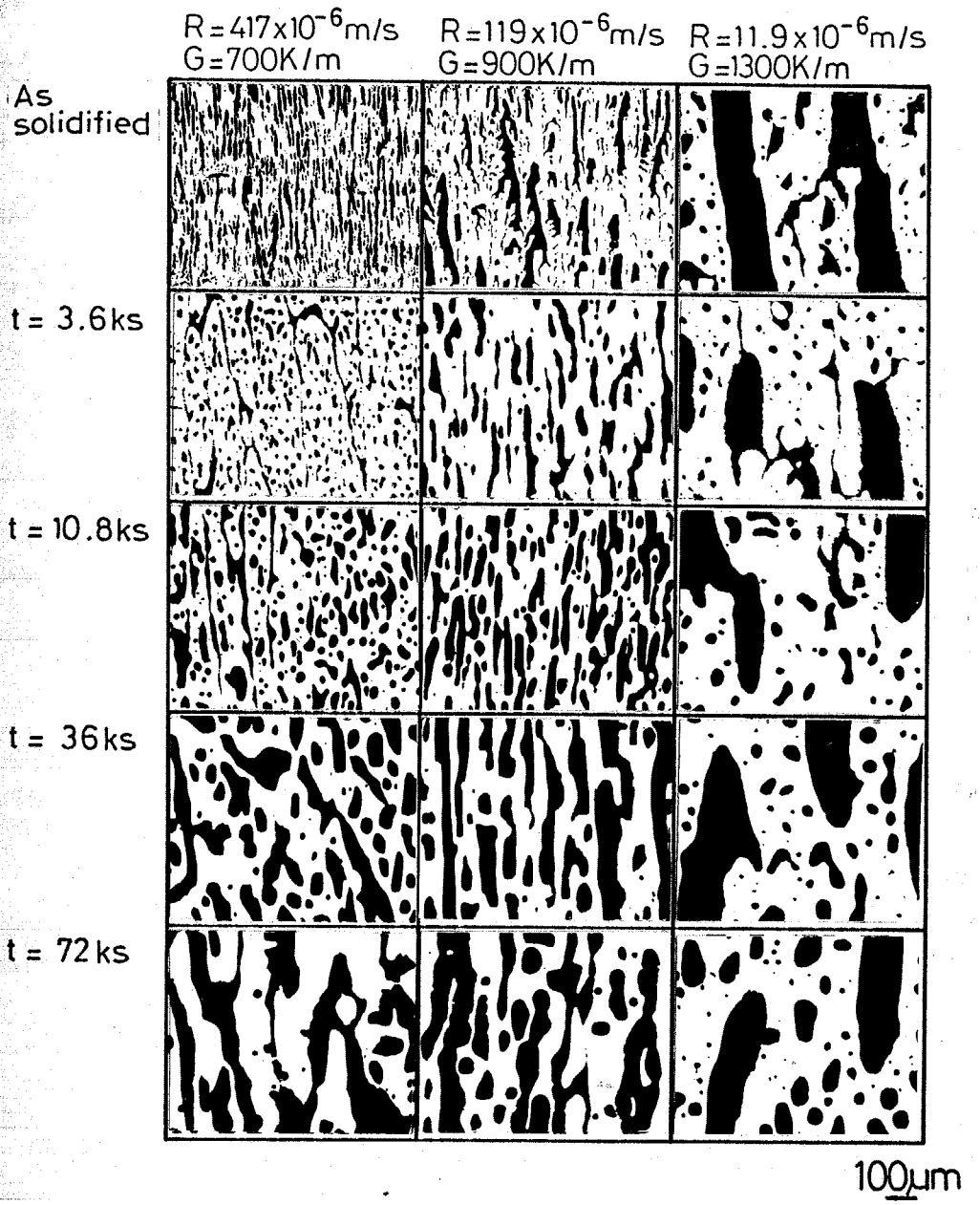



Fig. 5.13 Morphological change of monotectic composite structures thermally treated at 1193K for various time durations.

このように高凝固速度で形成する細かな不規則偏晶複合組織は、偏晶点近傍の温度に保持されると比較的短時間に組織形態変化が起こり、粗大化するが、低凝固速度で得られた偏晶複合組織では、組織の粗大化は顕著ではなく、Cuマトリクス中の粗大なPb相ロッドの球状化が見られる程度である。　しかし、1193Kという加熱保持温度はかなり高温であり、各凝固条件で一方向凝固した試料の偏晶反応終了後の冷却時間および試料中の温度勾配から考えて、凝固中にはこれほど大きな組織変化は生じていないと考えられる。

## 5.3.2　Cu-Pb合金における偏晶凝固組織の形成過程

### 5.3.2.1　不規則偏晶複合組織の形成過程

偏晶凝固組織の形成過程を明らかにするために、合金を成長途中で急冷し、偏晶凝固界面形態の観察を行った。　種々の凝固条件で一方向凝固したCu-36mass%Pb合金の組織とその凝固界面をFig. 5.14に示す。成長途中で試料をるつぼごと水中に焼入れて急冷すると、まだ固化していない残留融液の大部分はるつぼの外へ流出する。　しかし、凝固界面近傍には、付着層として急冷された液相が残るので、偏晶凝固界面を現出することができる。　各凝固速度における試料の凝固界面直下の組織と偏晶凝固終了後の組織とは良く対応しており、このことはこれまで示してきた

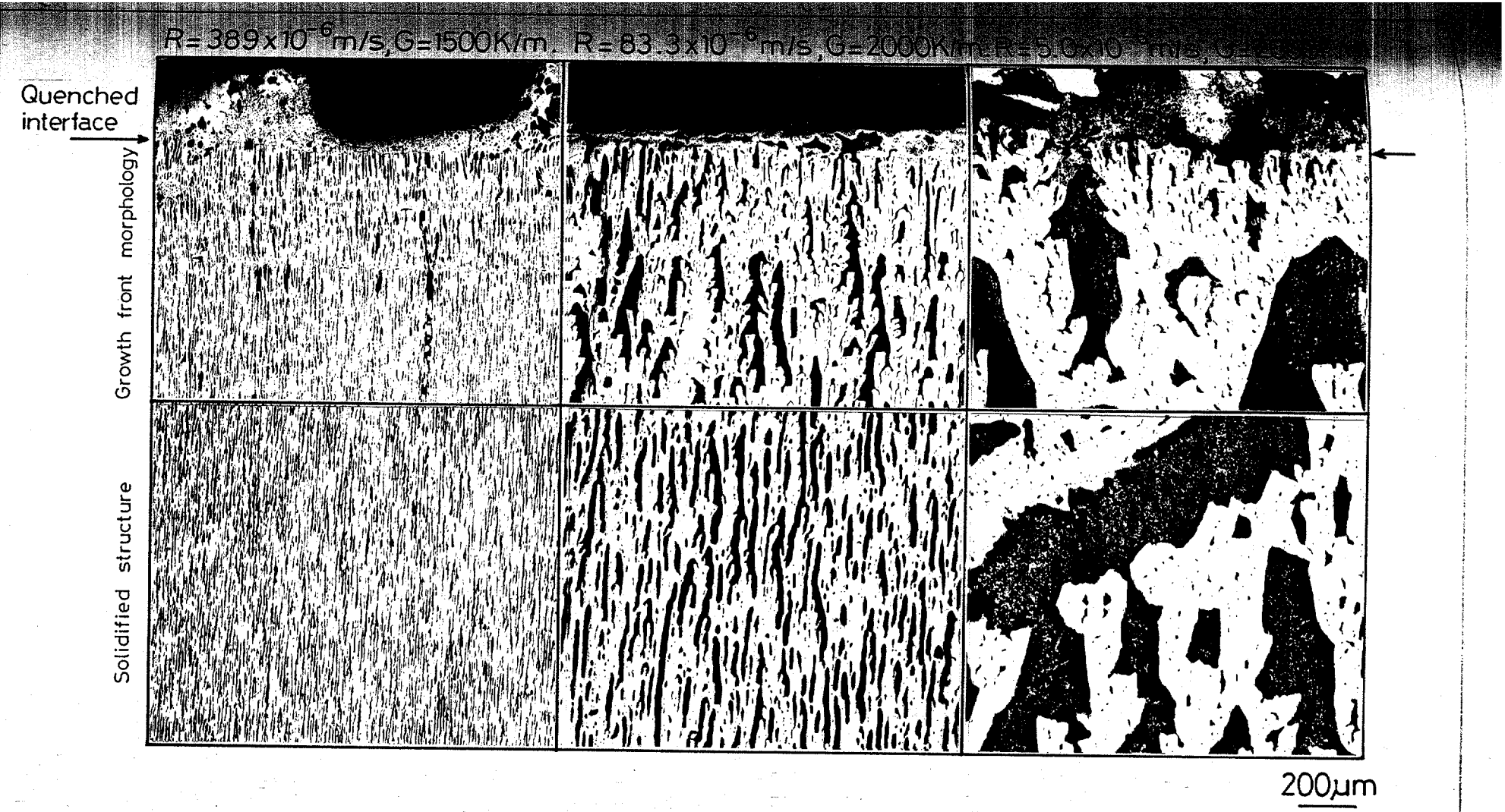



Fig. 5.14 Growth front morphology of monotectic composites formed at various growth conditions.

組織が偏晶凝固の組織形態であり、偏晶凝固終了後の冷却過程における組織変化の影響は無視し得るものであることを示している。

凝固速度 $389 \times 10^{-6}$ m/s の試料の凝固界面を Fig. 5.15 に示す。 Cu固相は、不規則なセル状の形態を呈しており、細くいりくんだ直線性の悪いセル溝に Pb富の $L_2$ 相が取り込まれている。 偏晶反応で生成する相の片方は液相であるため、共晶成長で見られるような2相の競合成長は起こらず、 $L_2$ 相の形態はこのように固相の形状に依存する。 $L_2$ 相の形態がロッド状ではなく、不規則で、細かく枝分かれしたように見えるのはそのためである。 高凝固速度で生成するこのような $L_2$ 相 (Pb 相) の間隔 $\lambda$ と凝固速度 R は $\lambda^2 R = const.$ で整理できることは先に示したが、これは、共晶成長に関する Jackson と Hunt の式[19]に合うということではなく、凝固組織が一般に凝固速度の −1/2 乗に比例して細かくなることに起因すると考えられる。

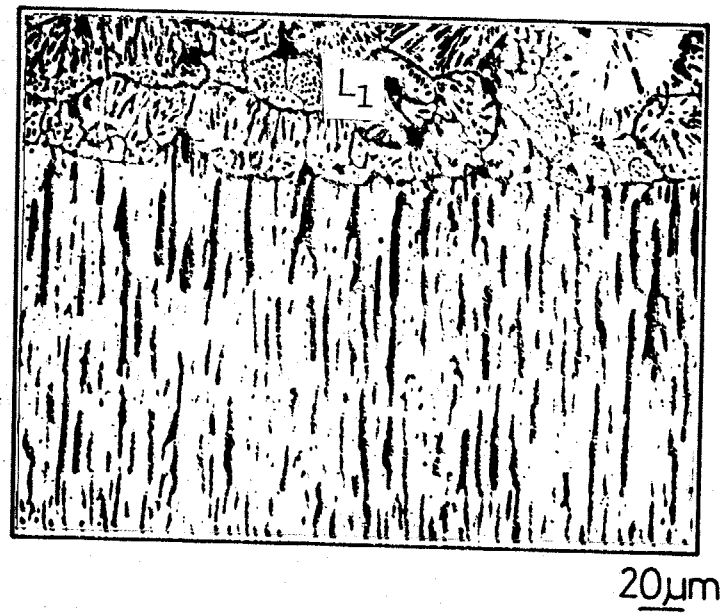



Fig. 5.15 Growth front morphology of the monotectic composite.
R = 389 x $10^{-6}$ m/s
G = 1500K/m.

Figure 5.16 は $83.3 \times 10^{-6}$ m/s で凝固する場合で、固相の細かい溝は見られなくなっており、界面には cap 状の $L_2$ 相や、その cap が成長方向に重なり合ったような形で固相中に取り込まれてゆく様子が観察される。 Figure 5.16 (a) に見られるように、界面上の cap 状の $L_2$ 相は水中急冷時の衝撃のため残留液相の流出した方向へ変形している。 また界面前方の急冷された $L_1$

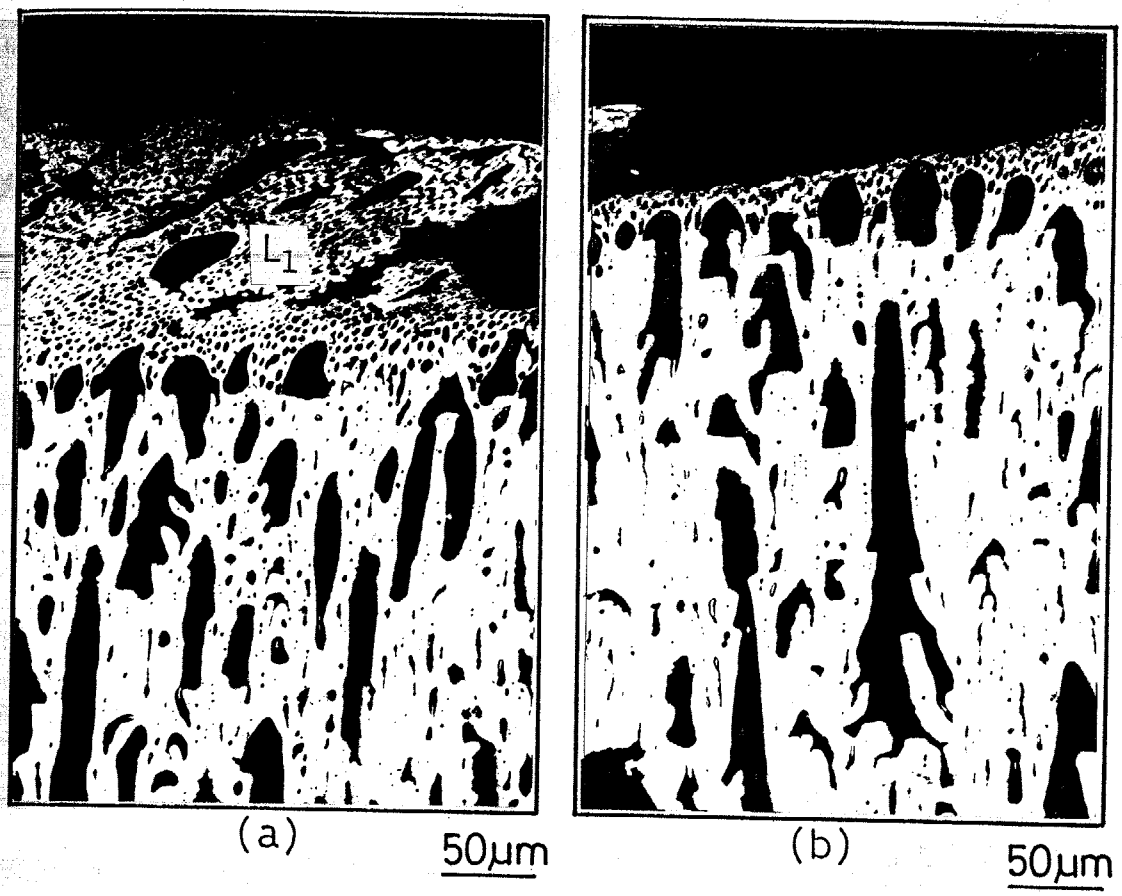



Fig. 5.16 Growth front morphology of the monotectic composite. R = 83.3 x $10^{-6}$m/s, G = 2000K/m.

相中には界面上に存在するものとほぼ同じ大きさの $L_2$ 相が観察される。

凝固速度が $5.0 \times 10^{-6}$ m/S まで小さくなり、かつ 2000 K/m の比較的小さな温度勾配のもとでは、Fig. 5.17 に示すように凝固界面において著しい $L_2$ 相の粗大化が生じており、粗大な cap 状の $L_2$ 相が界面上に乗った形になる。これら粗大な $L_2$ 相は、時折固相マトリクス中に取り込まれるため、$L_2$ 相の分布は成長方向に対してかなり不均一である。また凝固界面上に数多く見られる 100～200 μm 程度の大きさの $L_2$ 相は最終的な凝固組織中ではあまり観察されないため、これらはその成長過程において近隣のより粗大な $L_2$ 相と合体し、凝集するものと考えられる。

以上示したように高凝固速度では Cu 固相の細かいセル溝に、固相

の晶出と同時に分離生成した$L_2$相が取り込まれ、Cu固相のセル状組織を縁どるように$L_2$相が分布する。そのため不規則な枝分かれの多い$L_2$相がCuマトリクス中に密に形成される。凝固速度の低下に伴い、Cu相のセル状組織が粗くなり、また分離した$L_2$相が凝集する時間的余裕ができるため、$L_2$相の径ならびに相互の間隔が増加する。小さな凝固速度の下では、$L_2$相の凝集と粗大化が著しく、それらはもはや連続的に固相の溝に取り込まれなくなって、不規則偏晶複合組織は形成されなくなる。

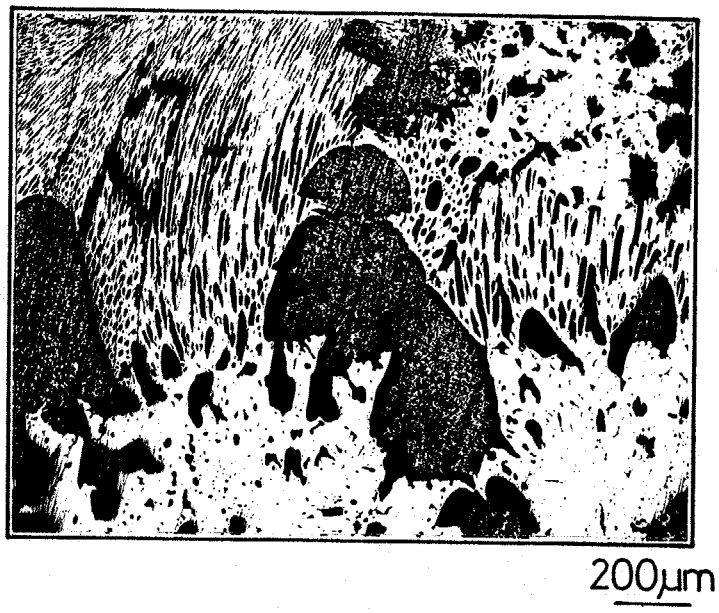



Fig. 5.17 Growth front morphology of the monotectic composite.
R = 5.0 x $10^{-6}$m/s.
G = 2000K/m.

### 5.3.2.2 バンド状組織の形成過程と溶質の分布

凝固速度$11.1\times10^{-6}$m/s、温度勾配 6000 K/mで凝固して得られたバンド状組織およびPb富な領域とCu富な領域の各々の成長界面形態をFig. 5.18に示す。(b)の写真は、Pb富な領域で急冷した場合で、平滑な固相界面上に著しい鉛の濃化が見られ、鉛富層の一部は急冷による凝固収縮のため分断している。Pb富相中に見られるデンドライト組織は、$L_2$相から晶出したCuデンドライトである。一方、(c)は、Cu富な領域の偏晶凝固界面を示す。凝固界面前方の$L_1$相は、急冷されることにより細かい不規則複合組織となるため、明瞭に凝固界面が観察できる。Cu固相界面は非常に平滑で、界面上には円

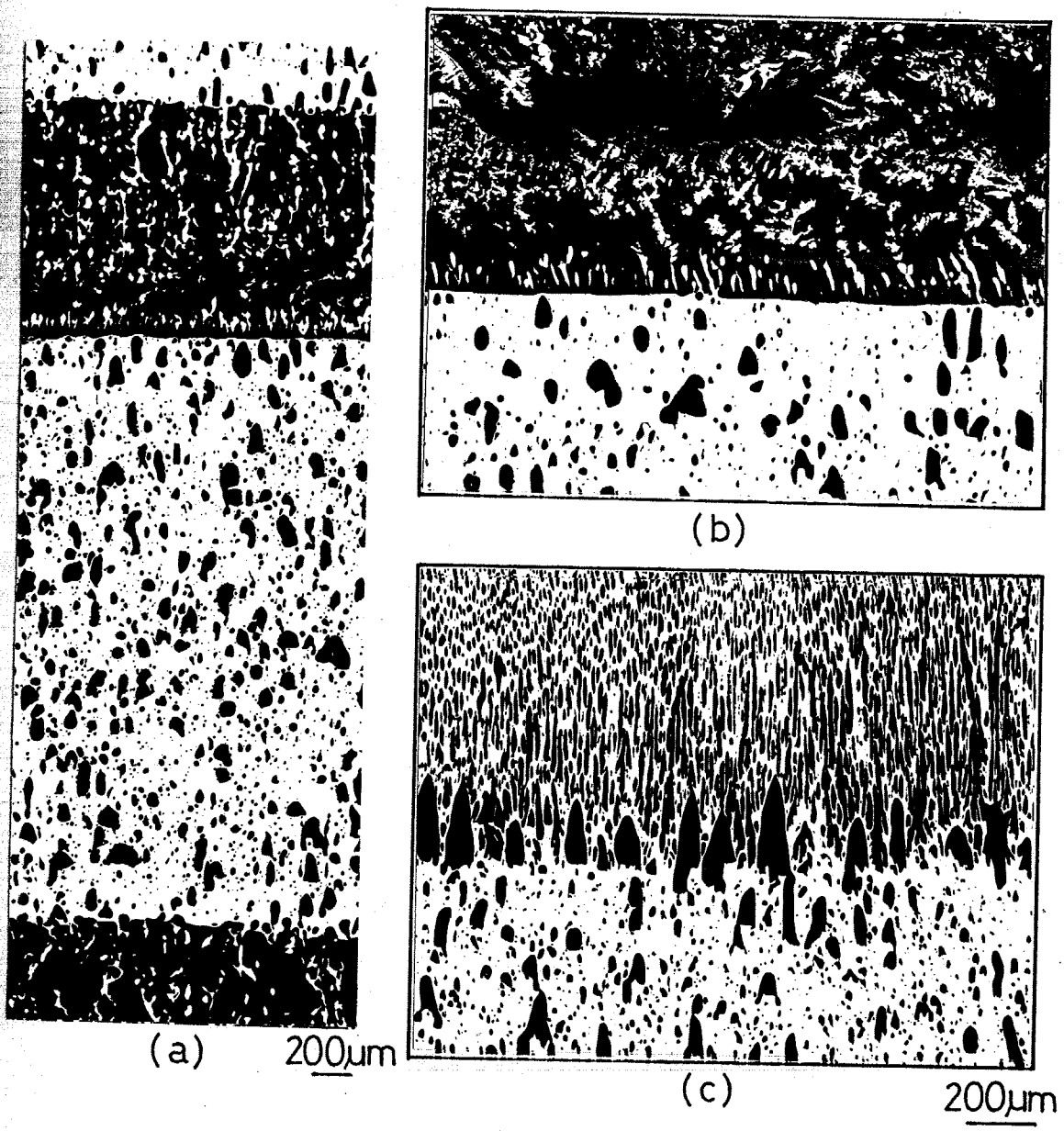
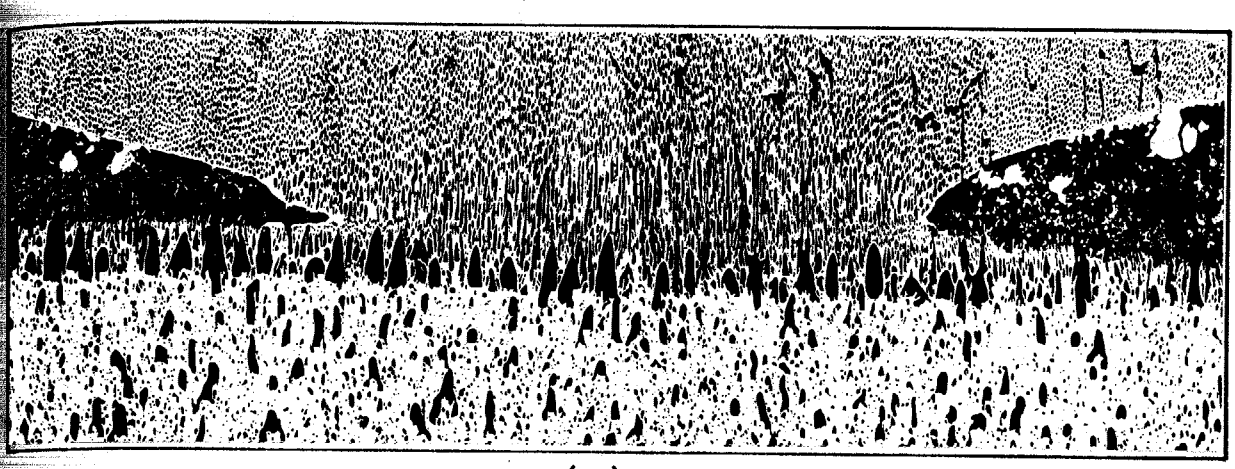
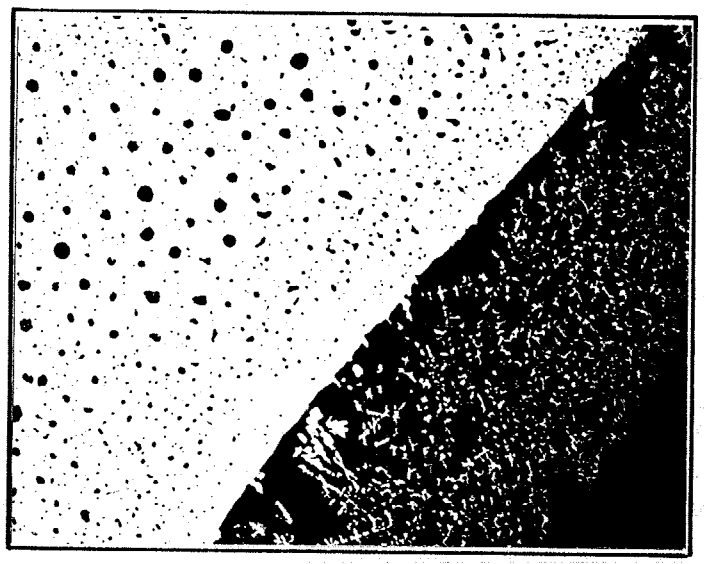



Fig.5.18 Microstructure and growth front morphology of Cu-36 mass% Pb alloys solidified unidirectionally.
R = 11.1 x $10^{-6}$m/s, G = 6000K/m.
(a) Longitudinal section of solidified structure.
(b) Quenched at Pb rich region.
(c) Quenched at Cu rich region.



(a) 200μm



(b) 200μm

Fig. 5.19 Aggregation of $L_2$ phase at the peripherical edge of the growth front.
(a) Longitudinal section. (b) Transverse section.

錐状の $L_2$ 相が数多く存在している。しかし、それに比べて固相中には少量の $L_2$ 相しか取り込まれていない。界面上の $L_2$ 相がこのような形態を有するのは、周囲の $L_1$ 相が不規則複合組織を形成して凝固するため、その成長方向に引き伸ばされて変形するからである。Figure 5.18 (C)は、試料中央部の縦断面を示すが、鋳壁に近い部分、すなわち試料の外

周部にはリング状に凝集した$L_2$相が観察される。リング状の$L_2$相の縦断面と横断面の一部をFig. 5.19 (a), (b)に示す。

Pb富な領域で急冷した際の凝固界面近傍および凝固界面後方の溶質分布をFig. 5.20に示す。偏晶凝固終了後の界面後方のPb富な領域は平均80～85 mass% Pb組成で、その成長方向への長さは約1 mm、Cu富な領域は平均4 mmで、8 mass% Pb組成である。凝固界面直上のPb富層の鉛組成は90 mass% Pbに達するほど上昇し、この著しい鉛濃化層の2 mm上方から約36 mass% Pbの初期組成で一定となっていた。すなわち偏晶組成の36 mass% Pbの内、その大半はCu固相中に取り込まれずに粒状の$L_2$相として凝固界面から排除される。凝固界面の移動により、それらは押し上げられ、その過程において$L_2$相は互いに凝集するとともに鋳壁周辺にリング状の鉛濃化領域を形成する。これは$L_2$相がCu固相表面に比べて鋳壁にぬれやすく、かつ界面がマクロ的に液相側へ凸となっており、排除された$L_2$相が試料外周部に凝集しやすいためである。凝固界面

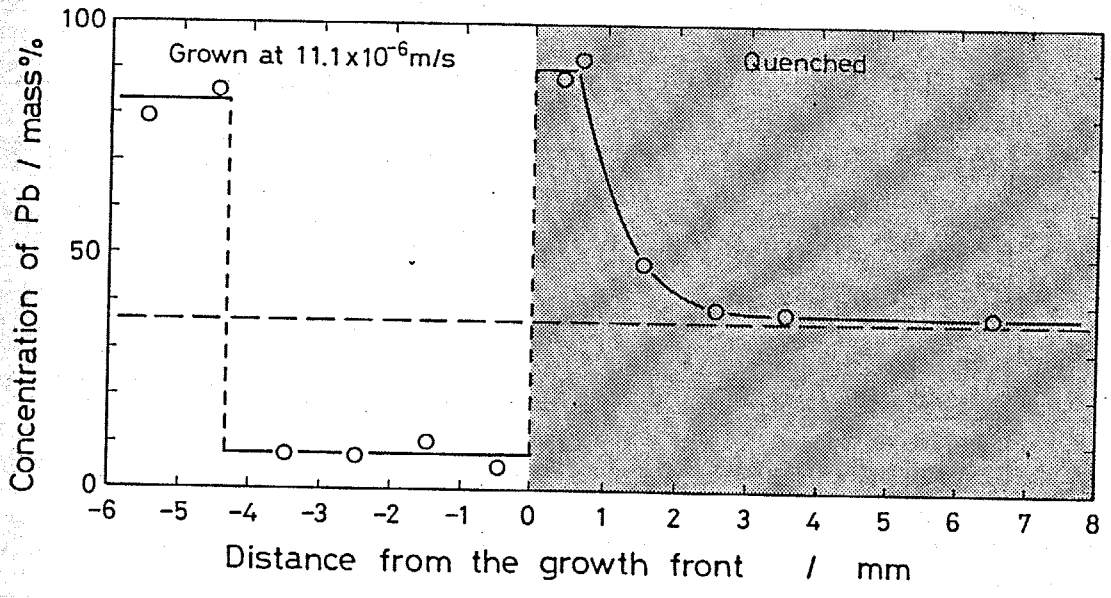



Fig. 5.20 Solute distribution in the vicinity of the quenched growth front in Cu-36 mass% Pb alloy. R = 11.1 x $10^{-6}$m/s, G = 6000K/m.

行とともにこのリング状の $L_2$ 相は成長しながら上へ押し上げられ、界面を覆うようになって、バンド状の $L_2$ 相となる。このような状態になると、もや定常的な成長は行われなくなる。しかし、ある温度勾配下で凝固が進行しているため、この Pb 富な $L_2$ 相のバンドの上方にある $L_1$ 相は、偏晶温度に達した時点で凝固を開始し、$L_2$ 相のバンドを残して偏晶凝固が新たに進行する。このような現象が繰返し起こり、鉛の周期的なバンド状組織が形成すると考えられる。

$0.83\times10^{-6}$ m/S の凝固速度においても Fig. 5.21 (a) に示すように組織は 30～35 mass% Pb と鉛組成の比較的多い領域および 5 mass% Pb と鉛組成の非常に少ない領域が繰返した組織となっている。

Figure 5.21 (c) は、鉛量の少ない領域での成長界面を示すものであり、固相中には小さな $L_2$ 相粒が取り込まれているのみで、界面直上での $L_2$ 相の数が多くなっている。また試料の外周部には、リング状の $L_2$ 相、すなわち鉛の濃縮領域が観察された。Figure 5.22 にその一部を示す。一方、Fig. 21 (b) は、鉛組成の高い領域で急冷した組織で、界面前方には、やはり鉛の著しい濃化領域が見られ、固相界面がこの濃化領域を押し上げながら成長していることを示す。この場合の凝固界面近傍の溶質分布を Fig. 5.23 に示す。凝固界面前方の鉛濃化領域は、最高 85 mass% Pb 組成になっており、かつ界面前方数 mm 以上の長さに渡って液相中の鉛組成が 40 mass% Pb 程度まで上昇している。

$0.83\times10^{-6}$ m/S の場合、明瞭なバンド状組織とならないのは、凝固速度が小さいため、界面前方の鉛の局部的な濃縮が、鉛成分のバルクの液相中への拡散により、ある程度解消されるためであると考えられる。

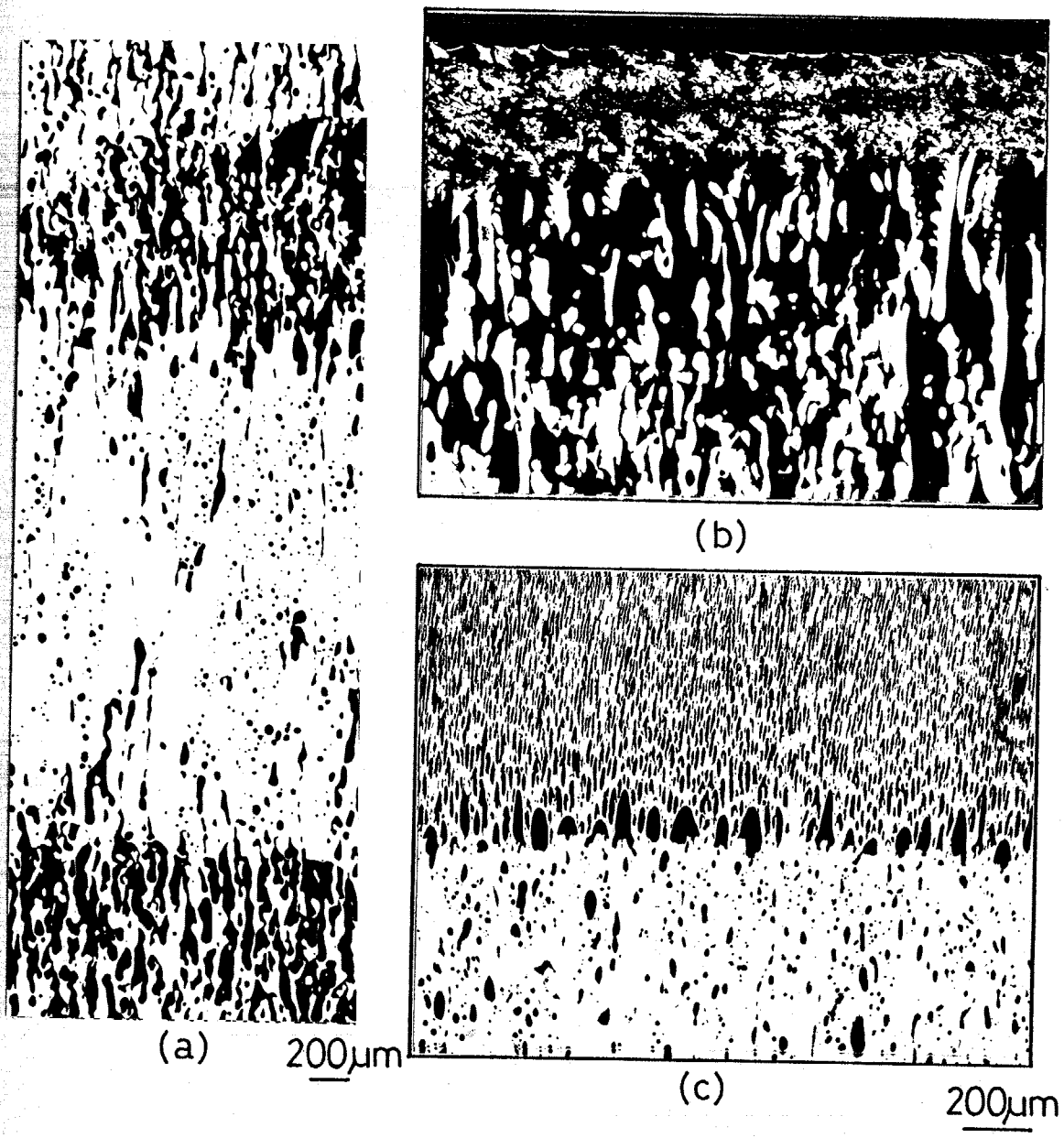



Fig. 5.21 Microstructure and growth front morphology of Cu-36 mass% Pb alloys solidified unidirectionally.
R = 0.83 x $10^{-6}$m/s, G = 6000K/m.
(a) Longitudinal section of solidified structure.
(b) Quenched at Pb rich region.
(c) Quenched at Cu rich region.




Fig. 5.22 Aggregation of $L_2$ phase at the peripherical edge of the growth front.

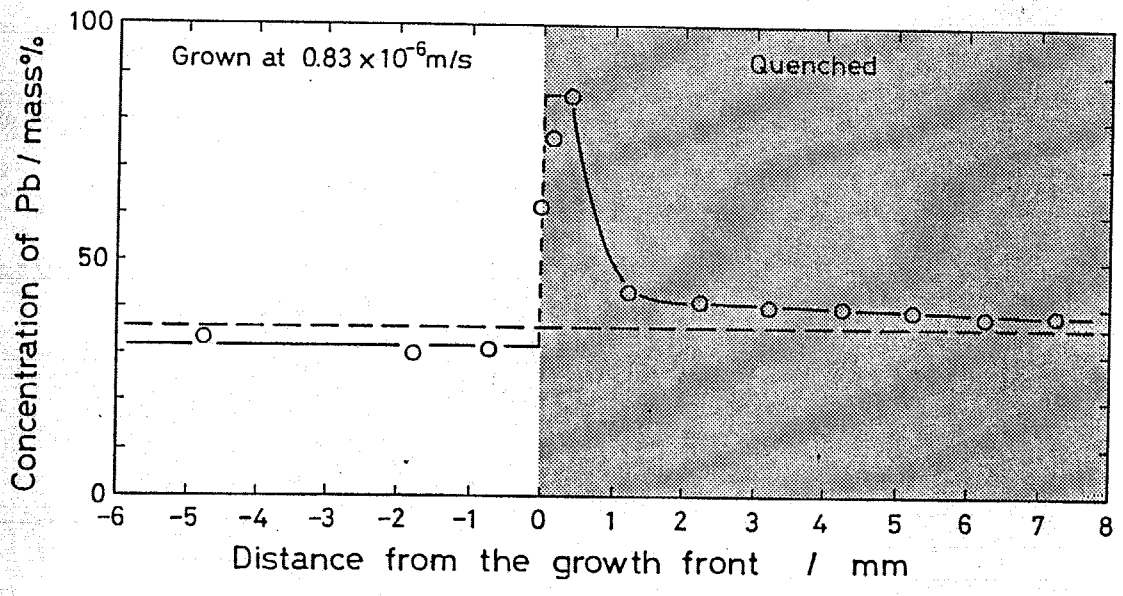



Fig. 5.23 Solute distribution in the vicinity of the quenched growth front in Cu-36 mass% Pb alloy.
R = 0.83 x $10^{-6}$m/s, G = 6000K/m.

### 5.3.2.3 バンド状組織形成に及ぼす温度勾配ならびに合金組成の影響

$4.2\times10^{-6}$m/sで凝固しても温度勾配が2000K/mと小さい場合には、バンド状組織は生成しない。この場合の偏晶凝固界面をFig. 5.24に示す。温度勾配が高い場合に比べ、凝固界面の凹凸が多く、$L_2$相は、界面前方に凝集しない。これは温度勾配の低下が固-液界面の乱れを助長し、固相中に$L_2$相が取り込まれやすくなるためであると考えられる。また2000K/mの温度勾配の下では、$11\times10^{-6}$m/sの凝固速度で凝固した試料においてもバンド状組織は生じなかった。

亜偏晶組成のCu-33mass%Pb合金でも、凝固速度$11.1\times10^{-6}$m/s、温度勾配6000K/mの条件でFig. 5.25に示すようなバンド状組織となる。

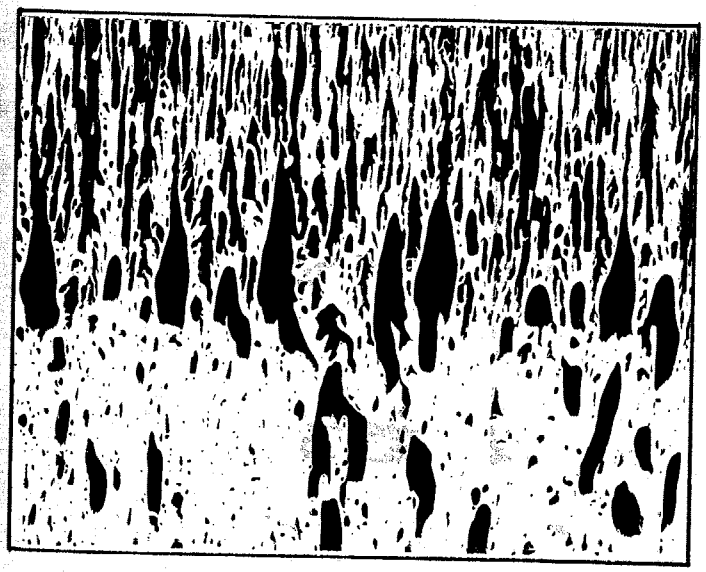



Fig. 5.24 Growth front morphology of Cu-36 mass%Pb alloys grown at $4.2 \times 10^{-6}$m/s under low temperature gradient of 2000K/m.

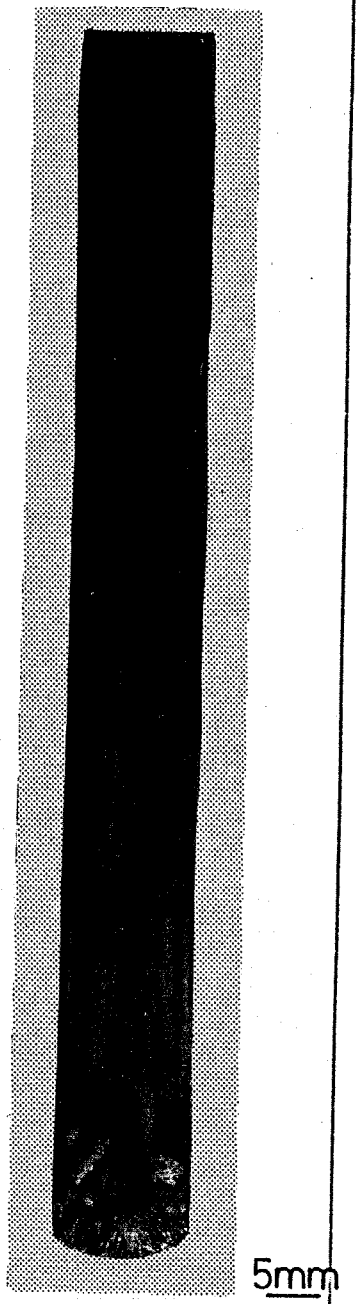



Fig. 5.25 Macrostructure of hypomonotectic Cu-33 mass%Pb alloy. R = $11.1 \times 10^{-6}$m/s, G = 6000K/m.

ただしPb富層の間隔はCu-36 mass% Pb合金の場合よりも広くなっている。　一方、過偏晶組成のCu-40 mass% Pb合金では、同じ凝固条件でPb富層の間隔が相対的に狭いバンド状組織が得られた。

5.3.2.4　$L_2$相の形態と分布に及ぼす成長方向の影響

Cu-36 mass% Pb合金を凝固速度 $2.8\times10^{-6}$ m/sで上から下へ、すなわち重力方向に一方向凝固した際の偏晶凝固界面をFig. 5.26に示す。　この場合、Cu固相中の鉛組成は偏晶組成より非常に低く、また試料外周を取り巻くリング状の$L_2$相も観察されないが、残留液相の組成は試料下部に向かうほど上昇し、高鉛組成となっていた。　これは、偏晶反応により生成した$L_2$相の大部分が重力の影響により$L_1$相中を沈降して、界面より離れてゆくためであると考えられる。　Derby[13]らは同じ組成の合金を $100\times10^{-6}$ m/sで重力方向に一方向凝固し、この場合は反重力方向（通常の下から上への凝固）とほとんど変わらない組織になったと報告している。　本実験においても $120\times10^{-6}$ m/sの凝固速度で形成する不規則複合組織には重力の影響は見られなかった。　Figure 5.27は過偏晶組成の合金を反重力方向、重力方向および重力方向と90度の方向に急速一方向凝固して得られた組織で、過偏晶組成合金において特徴的なcap状の$L_2$相がそれぞれの方向の成長界面に対応して現われている。　これらは、cap状の形態が重力の影響

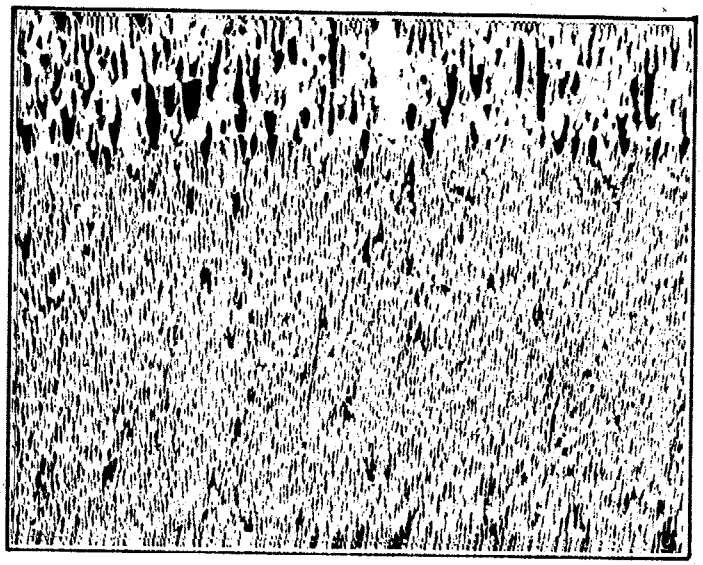



Fig. 5.26　Growth front morphology of Cu-36 mass% Pb alloys solidified unidirectionally along the gravity vector.

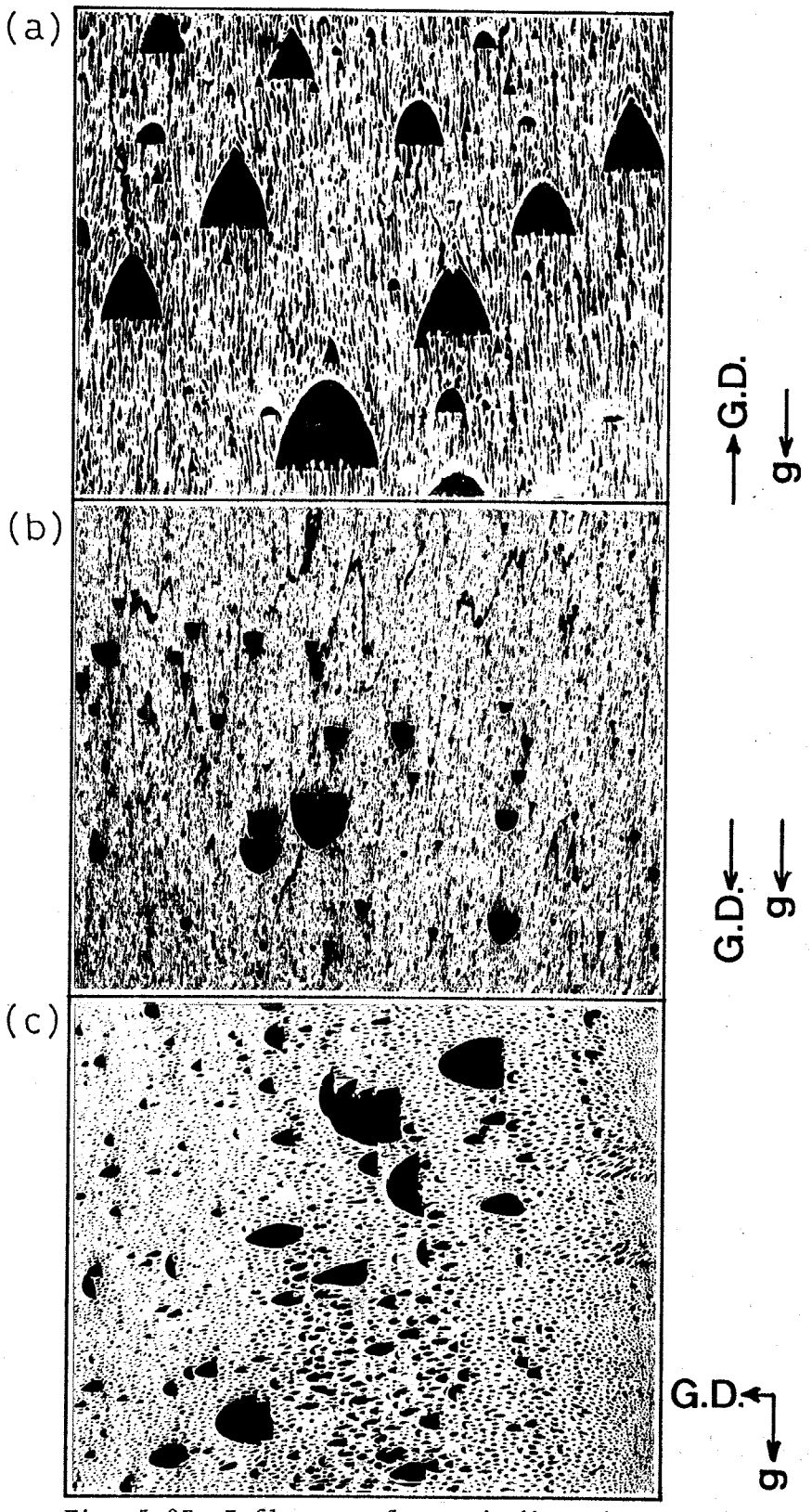



Fig. 5.27 Influence of growth direction on the morphology of monotectic composite.

(a) Growth direction and gravity vectors opposed.

(b) Growth direction and gravity vectors parallel.

(c) Growth direction and gravity veotors perpendicular.

によるものではないことを示しており、これよりmiscibility gapで分離生成したL2相の形態が、L2相と不規則偏晶複合組織の成長界面との間の界面エネルギーバランスによって定まると考えられる。

### 5.3.3 Cu-Pb合金の偏晶凝固機構

第4章で述べたように偏晶複合組織の形成機構は、固相にぬれずに形成するL2相の固相中への取り込みの過程である。Cu-Pb合金の3種類の界面エネルギー、即ち$\gamma_{SL_2}$, $\gamma_{SL_1}$および$\gamma_{L_1L_2}$に関する報告は少ないが、Table 4.1に示したように、これまで報告されている値を比較することにより、それらの間には$\gamma_{SL_2} > \gamma_{SL_1} + \gamma_{L_1L_2}$が成立し、Pb富なL2相が固相をぬらさないことが示されている。

本実験で示した偏晶凝固界面形態とこの界面エネルギーバランスとの対応性が問題である。Cu-Pb合金の偏晶凝固界面における固相、L1相およびL2相の3相共存下でのL2相の形状を考える上で、次の点を考慮した。

(i) Cu-Pb合金の$\gamma_{L_1L_2}$は、L1相の鉛濃度が高いため、アルミニウム基偏晶合金の$\gamma_{L_1L_2}$に比べてかなり小さく、Al-Pb合金の約1/20、Al-Bi合金の約1/10、Al-In合金の約1/7である。

(ii) Cu-Pb合金においては、偏晶反応により分離生成するL2相の体積率が他の偏晶合金に比べて特に大きい。

(iii) 高温度勾配、低凝固速度で一方向凝固した場合には、Cu固相中に取り込まれるPb富な$L_2$相の量は、偏晶組成に比べ非常に少なく、凝固界面前方に溶質の濃化（$L_2$相の増加）が生じている。

(iv) 低凝固速度で重力方向に一方向凝固した場合、Cu固相内に取り込まれる$L_2$相の量は、偏晶組成よりもかなり少なく、その分残留液相の平均組成が上昇する。

(i)、(ii)は、Cu-Pb合金の場合、$L_2$相の凝集と粗大化が起こりやすいことを示し、(iii)、(iv)は、$L_2$相がCu固相表面にぬれにくく、かつ$L_2$相が凝固界面前方の液相中を移動する結果生じるものであると考えられる。

以上述べたことより、Cu-Pb合金の偏晶凝固界面における固相、$L_1$相、$L_2$相3相間の関係ならびに偏晶凝固の機構を次のように考えた。

高G/R値で凝固する場合に得られる平滑な固-液界面においてPb富な$L_2$相はCu固相にぬれずに生成するであろう。すなわち$\gamma_{SL_2} > \gamma_{SL_1} + \gamma_{L_1L_2}$の状態が想定され、これは従来の報告と一致する。Cu-Pb合金においては、アルミニウム基偏晶合金に比べて$\gamma_{L_1L_2}$が小さく、かつ偏晶凝固によって生成する$L_2$相の体積率が大きいため、生成した$L_2$相の凝集と粗大化が容易に行われる。$L_1$、$L_2$各相は融液であるため、$L_2$相は$L_1$相中を容易に移動することができ、これが粗大な$L_2$相の形成やリング状の凝集相形成の主因となる。

固相の形態が乱れていると、$L_2$相は固相中に不連続に取り込まれやすくなる。特に凝固速度が大きな場合には、偏晶反応によって分離生成した$L_2$相が凝集する間もなく、細かく乱れたセル状界面の溝に取り込まれて不規則な偏晶複合組織を形成すると考えられる。Cu-Pb合金においては、$L_2$相の体積率が大きく、その形態は固相の形状に依存しやすい。よって$L_2$相はアルミニウム基偏晶合金に見られるように固相に取り込まれた$L_2$相が

球状で不連続に分布するようなことはなく、不規則に、ある程度連続した形態を呈する。

一方、Fig. 5.3 に示したような過偏晶組成合金を急速一方向凝固して得られる典型的な cap 状の $L_2$ 相は、偏晶凝固に先立ち miscibility gap で分離生成したもので、偏晶凝固により生成する $L_2$ 相とは異なったものである。これら粗大な $L_2$ 相も $L_1$、$L_2$ 2液相共存状態では球状であったと考えられる。miscibility gap で分離生成した $L_2$ 相を捉える偏晶凝固界面は、凝固速度が大きい場合、Cu固相と細かい Pb 富な $L_2$ 相との複合成長界面となっている。同質の $L_2$ 相が存在しているため、このような界面においては粗大な $L_2$ 相とのぬれが助長され、miscibility gap で分離生成した $L_2$ 相は、凝固界面に接した典型的な cap 状の形態をとり、固相内に取り込まれる。

## 5.4 小括

鉛 30～56 mass% 組成の Cu-Pb 合金を高凝固速度で一方向凝固すると、合金組成に応じて組織は次のように変化する。すなわち亜偏晶組成の Cu-30 mass% Pb 合金では、不定形の Pb 相が Cu デンドライトのセルおよびアーム間隙に分布した組織となる。偏晶組成の Cu-36 mass% Pb 合金では、凝固方向に伸びた直線性の低い細い Pb 相が Cu マトリクス中に配列した不規則偏晶複合組織となる。また凝固速度が上昇するに従って、この組織が得られる合金組成範囲は、

亜偏晶側および過偏晶側に拡張する。一方、過偏晶組成のCu-56 mass% Pb合金では、上述の偏晶複合組織中に粗大なcap状のPb相が分散した組織となる。

不規則偏晶複合組織の横断面における鉛相の間隔 $\lambda$ と凝固速度 $R$ との間には $\lambda^2 R = const.$ の関係があり、この const. の値は温度勾配が小さくなるにつれて大きくなる。ある凝固速度以下では、不規則偏晶複合組織は得られなくなり、その臨界の凝固速度は温度勾配の低下とともに低凝固速度側へ移行する。6000 K/m の温度勾配の下では、$11.1 \times 10^{-6}$ m/s 以下の凝固速度でPb富な領域とCu富な領域とが周期的に繰返すバンド状組織が形成される。しかし、温度勾配が2000 K/m の場合では、$4.2 \times 10^{-6}$ m/s の凝固速度においてもバンド状組織は形成されずに、粗大で不定形のPb相の分散組織となった。

Cu-Pb合金の偏晶凝固機構を次のように考えた。偏晶凝固により分離生成するPb富な$L_2$相はCu固相をぬらさない。Cu-Pb合金においては、アルミニウム基偏晶合金に比べて $\gamma_{L_1L_2}$ が小さく、かつ偏晶凝固によって生成する$L_2$相の体積率が大きいため$L_2$相の凝集と粗大化が著しい。$L_2$相の多くは固相内に取り込まれず、界面前方に排除される。これらは互いに凝集して粗大化し、リング状の$L_2$相を形成してバンド状組織形成の主因となる。

凝固速度の上昇や温度勾配の低下により固-液界面が乱れると、$L_2$相は固相中に取り込まれやすくなる。特に大きな凝固速度で一方向凝固される場合には、偏晶反応によって分離生成した$L_2$相は、凝集する間もなく細かく乱れたセル状界面の溝に取り込まれる。取り込まれた$L_2$相は固相の形状を縁どるように分布し、成長方向に沿って伸びた形態を呈して不規則偏晶複合組織を形成する。凝固速度の低下に伴いCu相のセル状組織

は粗くなり、また分離生成した$L_2$相が凝集、粗大化する時間的余裕ができるため、成長方向に幾分伸びた粗大なPb相の分散組織が形成される。

# 第6章　Cu-Pb合金の偏晶凝固組織形態に及ぼす第三元素の影響

## 6.1　はじめに

前章で示したようにCu-Pb二元合金の偏晶凝固組織形態は、アルミニウム基偏晶合金の場合と異なり、高凝固速度では不規則偏晶複合組織を形成するが、アルミニウム基合金において規則的な偏晶複合組織が得られるような小さな凝固速度で一方向凝固した場合にはPb富な$L_2$液相の凝集が著しく、Pb富の領域とCu富の領域とが繰返し形成されたマクロ的な偏析組織を示す。これはCu-Pb二元合金とアルミニウム基合金とでは凝固界面形態ならびに偏晶反応によって分離生成する$L_2$相の分布と凝集の挙動に差があることに起因していると考えられる。

そこで本実験では、Cu-Pb二元合金における凝固界面でのPb富な$L_2$相の凝集挙動と凝固界面形態に及ぼす第三元素の影響を調べるためにAl、Fe、Bi、Sn、Zn およびSiの6種類の元素を選び、まず最初に各々の元素を単独添加したCu-Pb-X合金（Xは任意の第三元素）を自由凝固させ、自由凝固組織における$L_2$相の形状と分布の挙動が第三元素によってどのように変化するか調べる。次にその結果をもとにして，自由凝固組織において$L_2$相の分散が特に微細となったCu-Pb-Al合金、Cu-Pb-Zn合金およびCu-Pb-Si合金の三種類の三元偏晶合金について一方向凝固を行い、凝固組織ならびに偏晶凝固界面形態の観察を行う。そして低凝固速度において著しい偏析を呈するCu-Pb二元合金

偏晶凝固組織が、第三元素の添加量の増加に従って、アルミニウム基偏晶合金に見られるような規則的な繊維状複合組織へと変化する過程を、偏晶凝固界面における固相の形状と$L_2$相の分布挙動の変化に着目し、検討する。

## 6.2 実験方法

### 6.2.1 合金の溶製

#### 6.2.1.1 Cu-Pb-Al 合金

純度99.9 mass% Cu、99.9 mass% Pb および 99.99 mass% Al を用いて 0.5、1、2、3、4、5 および 6 mass% Al 組成の Cu-Pb-Al 合金を溶製した。 Cu-Pb-Al 三元合金の状態図に関する報告は少なく Fig. 6.1 に示す 1293 K および 1343 K の等温断面図と[34] Grugel らがこれを参考にして求めた Fig. 6.2[5] に示すような偏晶点の軌跡が報告されているだけである。 本実験においては、まず、熱分析により偏晶反応の軌跡の組成および温度変化を確認するために次に示す種類の合金を溶製した。

(a) Figure 6.2 の偏晶点の軌跡の組成に配合した合金。

(b) Figure 6.2 に示される組成より鉛を 5 mass% 減じた合金。

(c) Figure 6.2 に示される組成より鉛を 5 mass% 増加した合金。

(d) Cu-36 mass% Pb 合金に 0.5～6 mass% Al を各々添加した合金。

溶解には電気抵抗炉を用い、5.2.1 で述べた手法で Cu-Pb 二元合金の均一合金融液を得た後、所定の組成の Al を添加し、十分に撹拌

行った。　アルミニウムは黒鉛棒を用いて溶湯中に押し込むようにして添加し、アルミニウムが溶湯との比重差により溶湯表面に浮上して酸化消耗しないよう注意した。

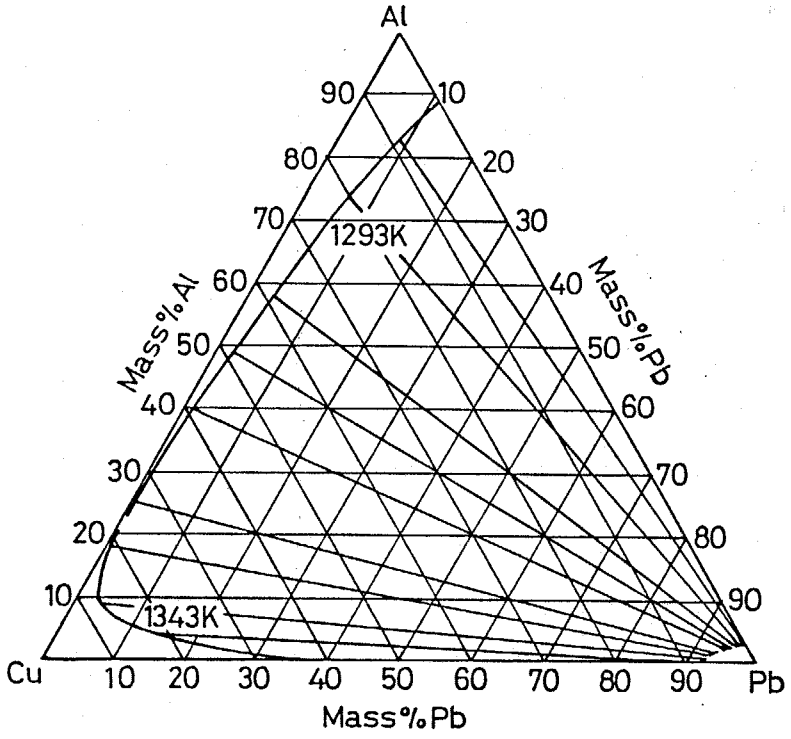



Fig. 6.1 Form of miscibility gap in Cu-Pb-Al ternary system at 1293K and 1343K.[34]

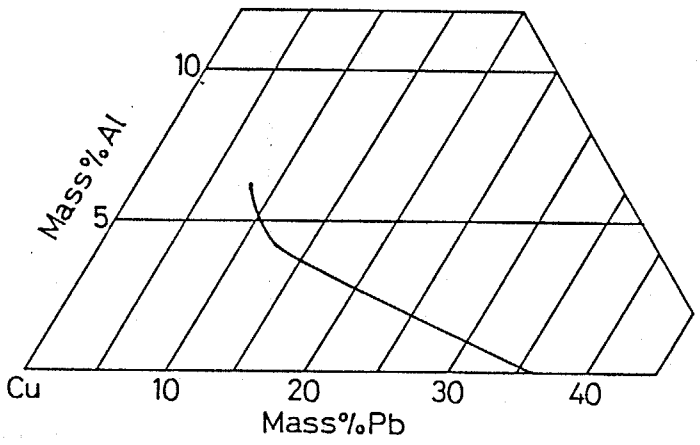



Fig. 6.2 The trace of the monotectic reaction in Cu-Pb-Al ternary system.[5]

### 6.2.1.2 Cu-Pb-X合金

Cu-Pb-Al合金以外のCu-Pb-X三元合金の状態図に関してはFig.6.3～Fig.6.5[35][36]に示すものがあるのみで、よく知られていない。そこで本実験では、Fe、Bi、Sn、ZnおよびSiの5種類の元素を銅との間に第三相が生成しない範囲でCu-36 mass%Pb合金融液に各々単独添加した。純度99.9 mass%のCu、Pb、Bi、Snおよび Cu-49.85 mass%Fe、Cu-30 mass%Znおよび Cu-15 mass%Si母合金を用い、所定組成の合金を溶製した。溶解には高周波誘導加熱炉を用いた。鉄添加合金以外は、電極用黒鉛を加工した内径40 mm，深さ140 mmのるつぼを使用し、黒鉛の優先酸化に伴う還元性雰囲気により溶湯の酸化を防止した。鉄添加合金の溶製には高純度アルミナるつぼを使用し、アルゴンガス雰囲気で溶解を行った。また溶湯の温度は石英管で保護した白金-白金ロジウム熱電対を用いて測定した。

約1550 Kで Cu-36 mass%Pb合金を溶製した後、各々の塊状純金属もしくは母合金を添加し、高純度黒鉛棒（鉄添加合金では石英棒）を用いて十分に撹拌した。ただしCu-Fe母合金およびCu-Si母合金は鉛を添加する前に銅溶湯に添加した。

Figure 6.6～Fig.6.16[16]にCu-X，Pb-X各二元系平衡状態図を示す。

### 6.2.2 熱分析および濃度分析

均一組成の合金溶湯500 gを1573 Kで加熱保持した後、炉の出力を停止し、炉中で自由凝固させた。溶湯中には直接2対のクロメル・アルメル熱電対が挿入されており、多ペン式自動記録計で冷却曲線を得ると同時にデジタル温度計によって各時点での温度を読みとった。

得られた冷却曲線から、第三元素を添加した合金の偏晶反応温度を求めた。　鉛組成はマトリクス中の鉛相の体積率を点算法によって求め、それを重量%に換算した。　一方、銅マトリクス中に固溶される第三元素の組成はEPMAを用い加速電圧25kV、吸収電流量$0.2\times10^{-7}$Aで測定した。

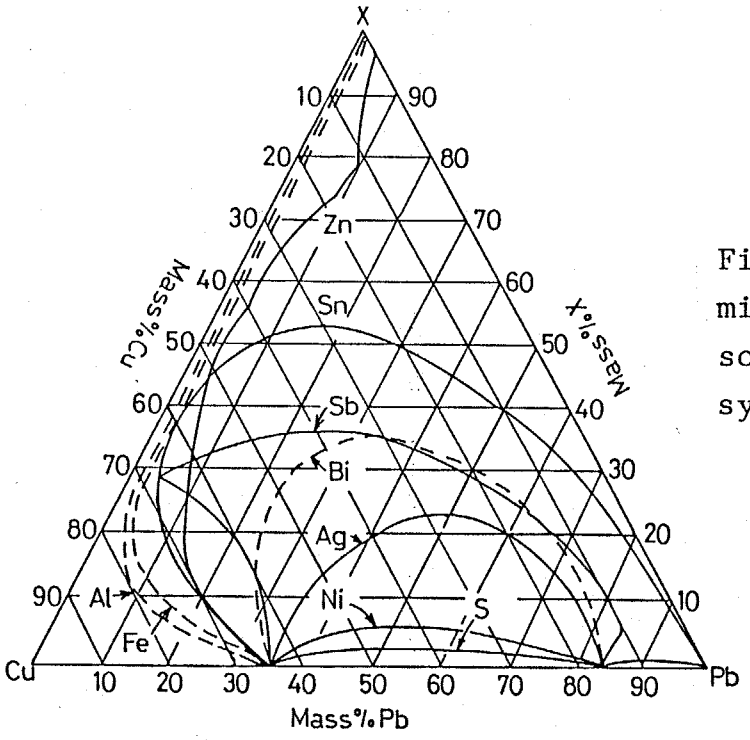



Fig. 6.3 Form of miscibility gap in some Cu-Pb-X ternary systems.[35]

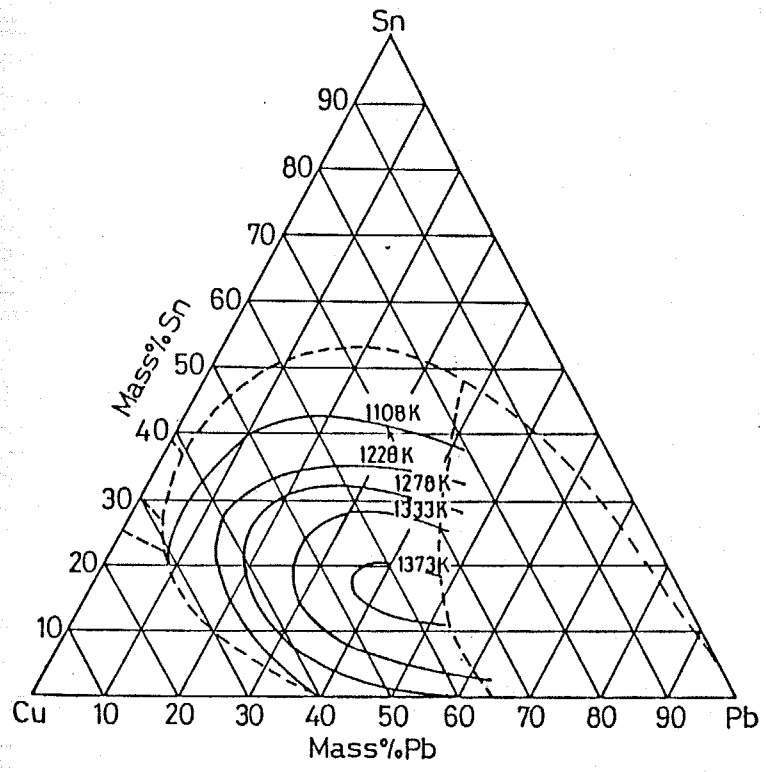



Fig. 6.4 Form of miscibility gap in Cu-Pb-Sn system.[36]

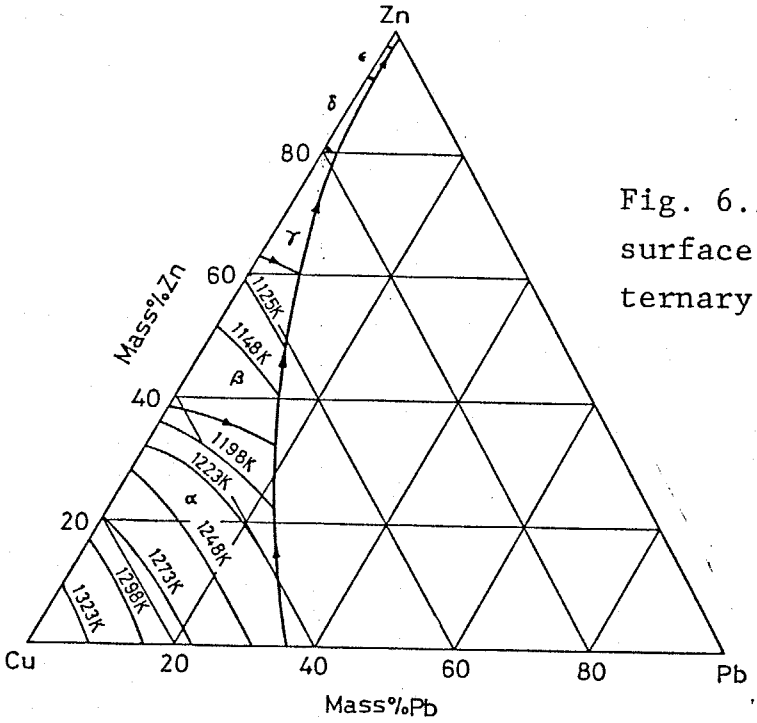



Fig. 6.5 Liquidus surface of Cu-Zn-Pb ternary system.[36]

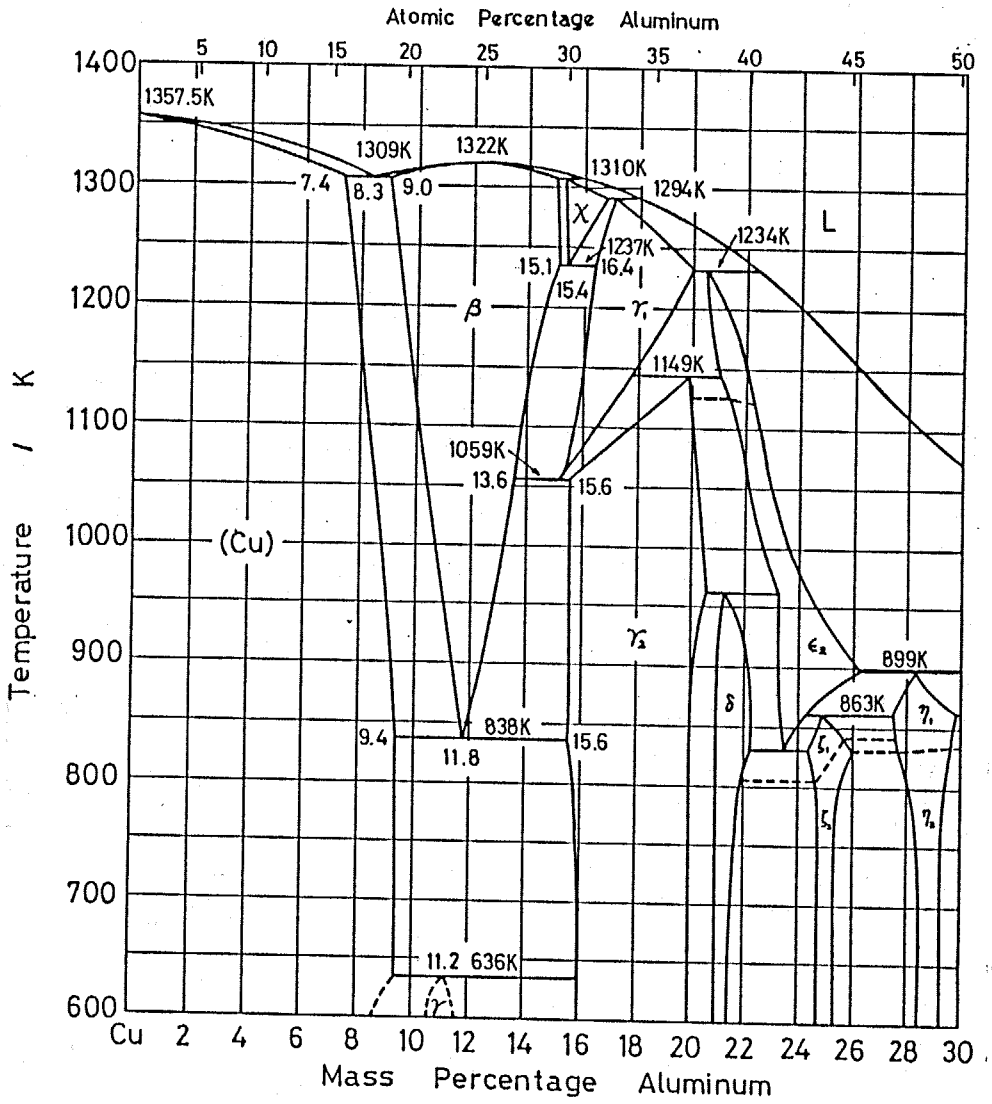



Fig. 6.6 Cu-Al phase diagram.[16]

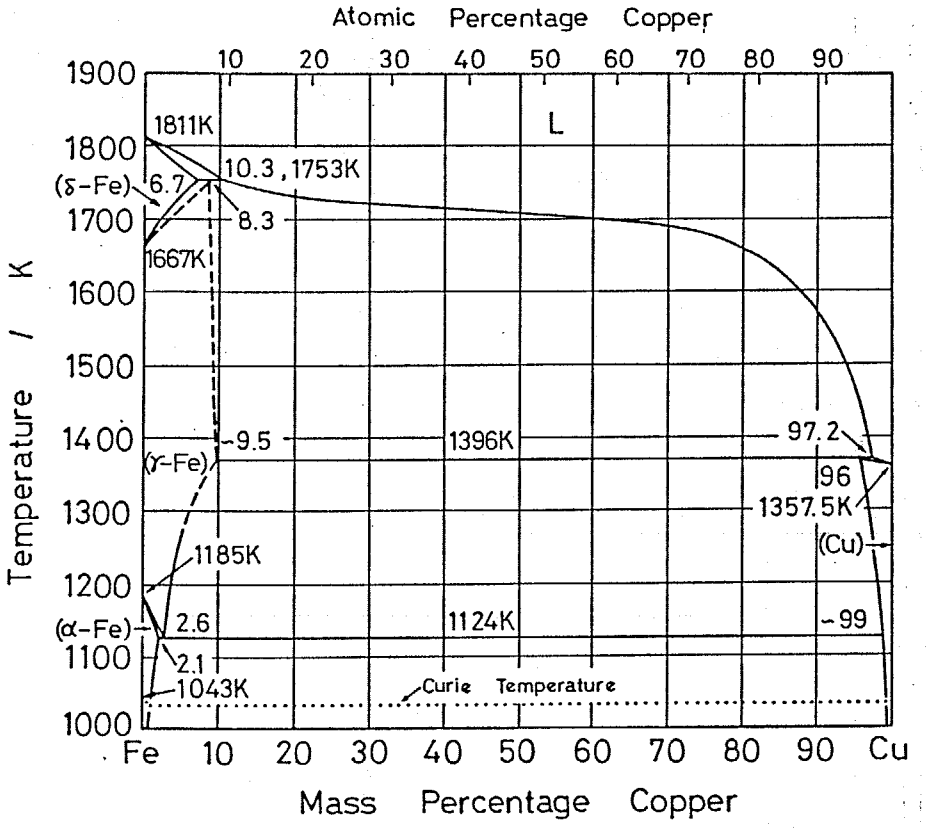



Fig. 6.7 Fe-Cu phase diagram.[16]

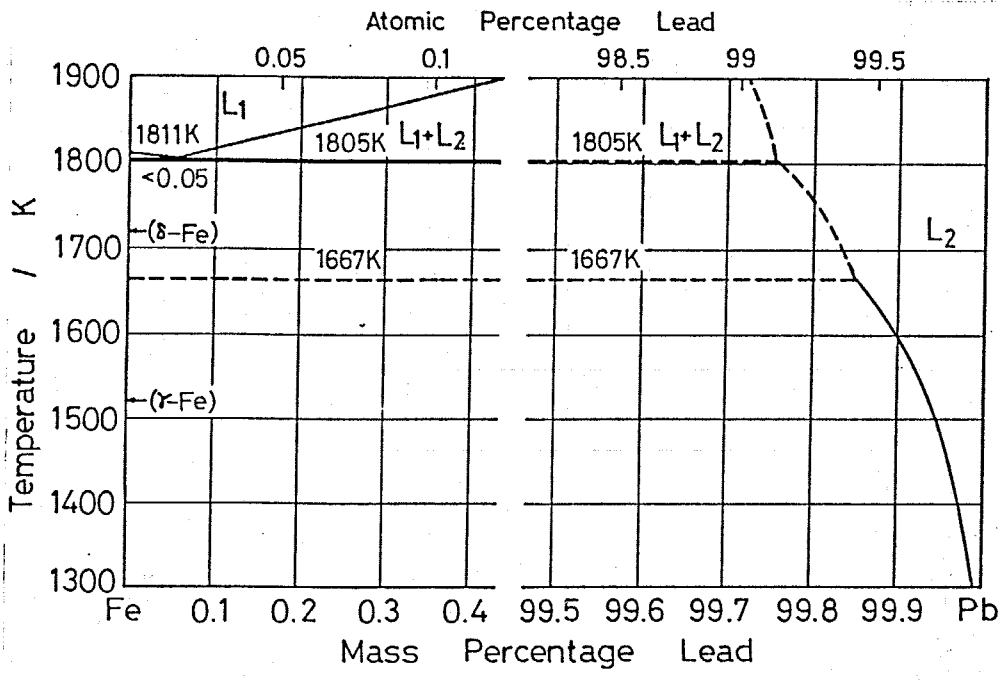



Fig. 6.8 Fe-Pb phase diagram.[16]

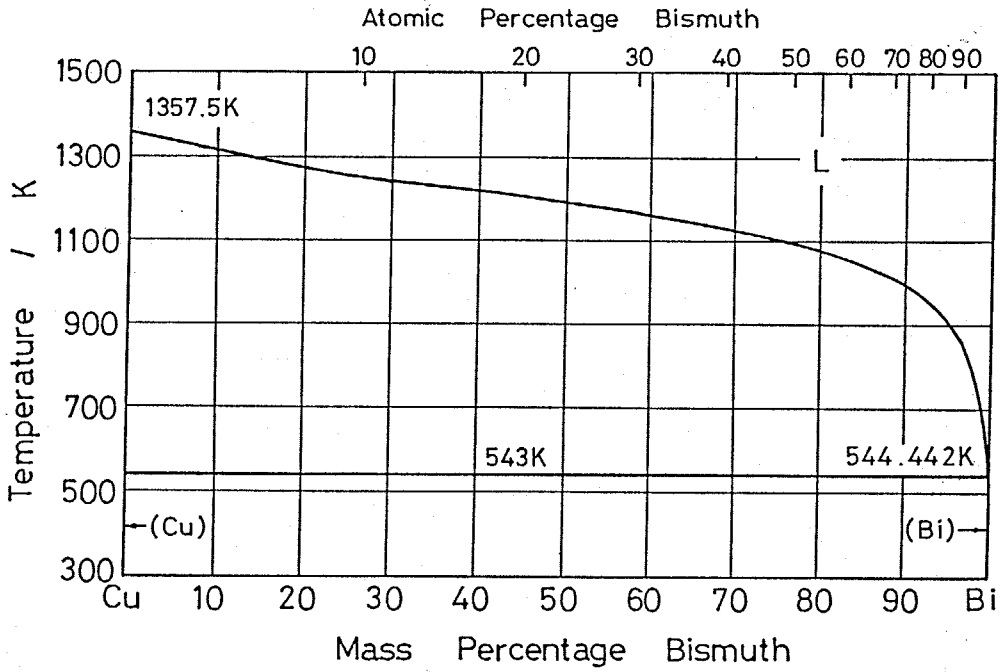



Fig. 6.9 Cu-Bi phase diagram. [16]

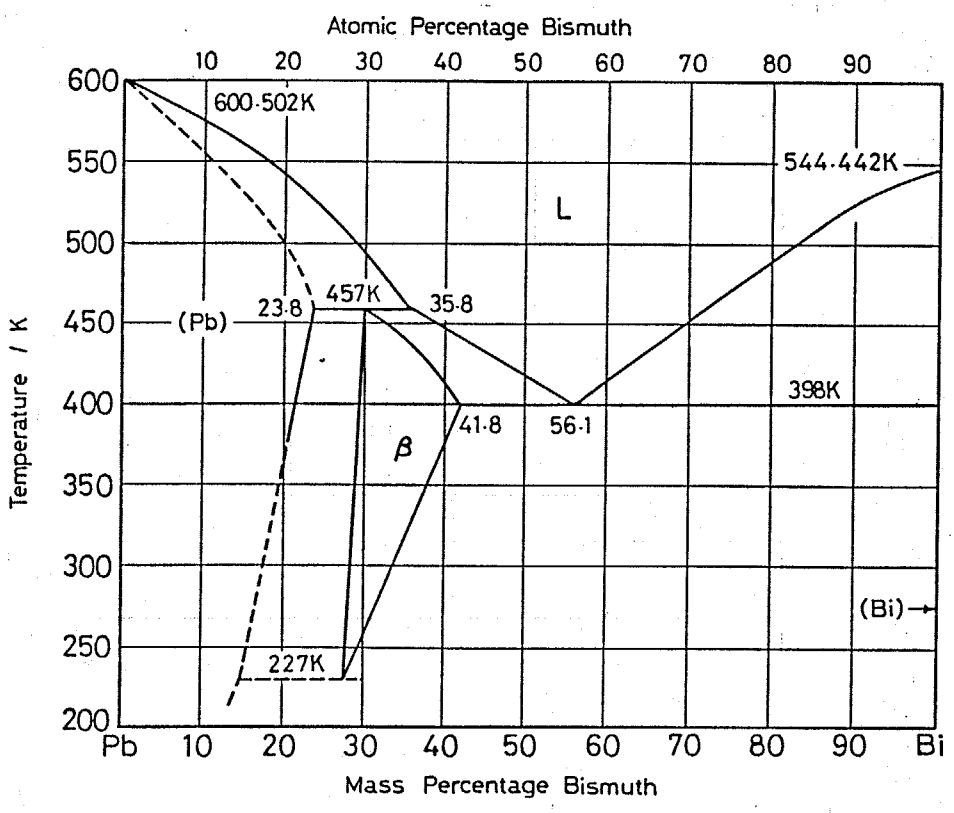



Fig. 6.10 Pb-Bi phase diagram. [16]

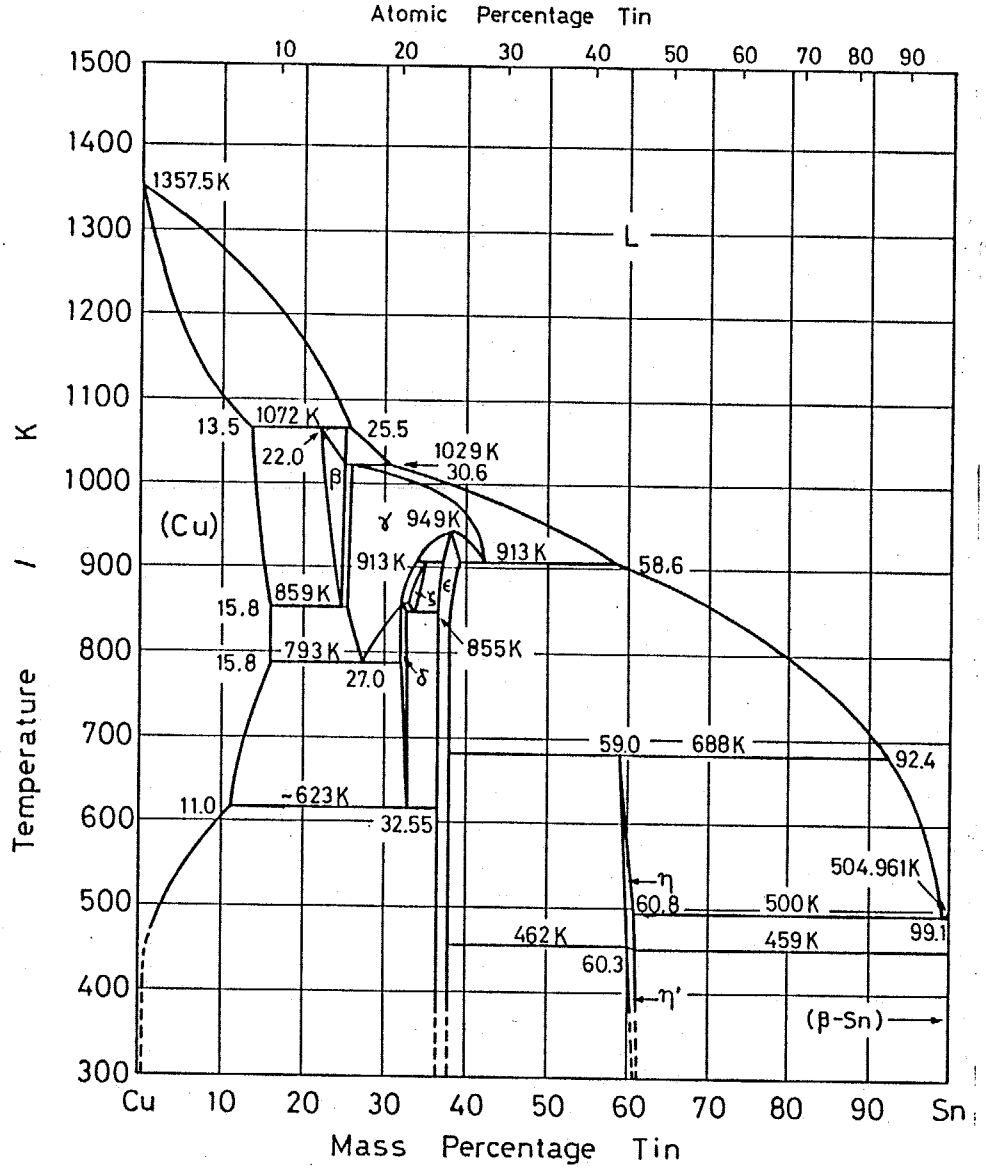



Fig. 6.11 Cu-Sn phase diagram. (16)

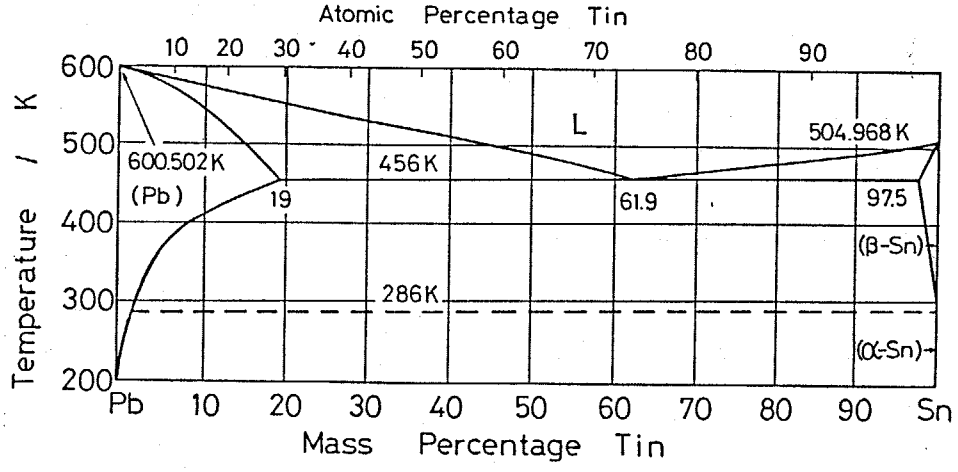



Fig. 6.12 Pb-Sn phase diagram. (16)

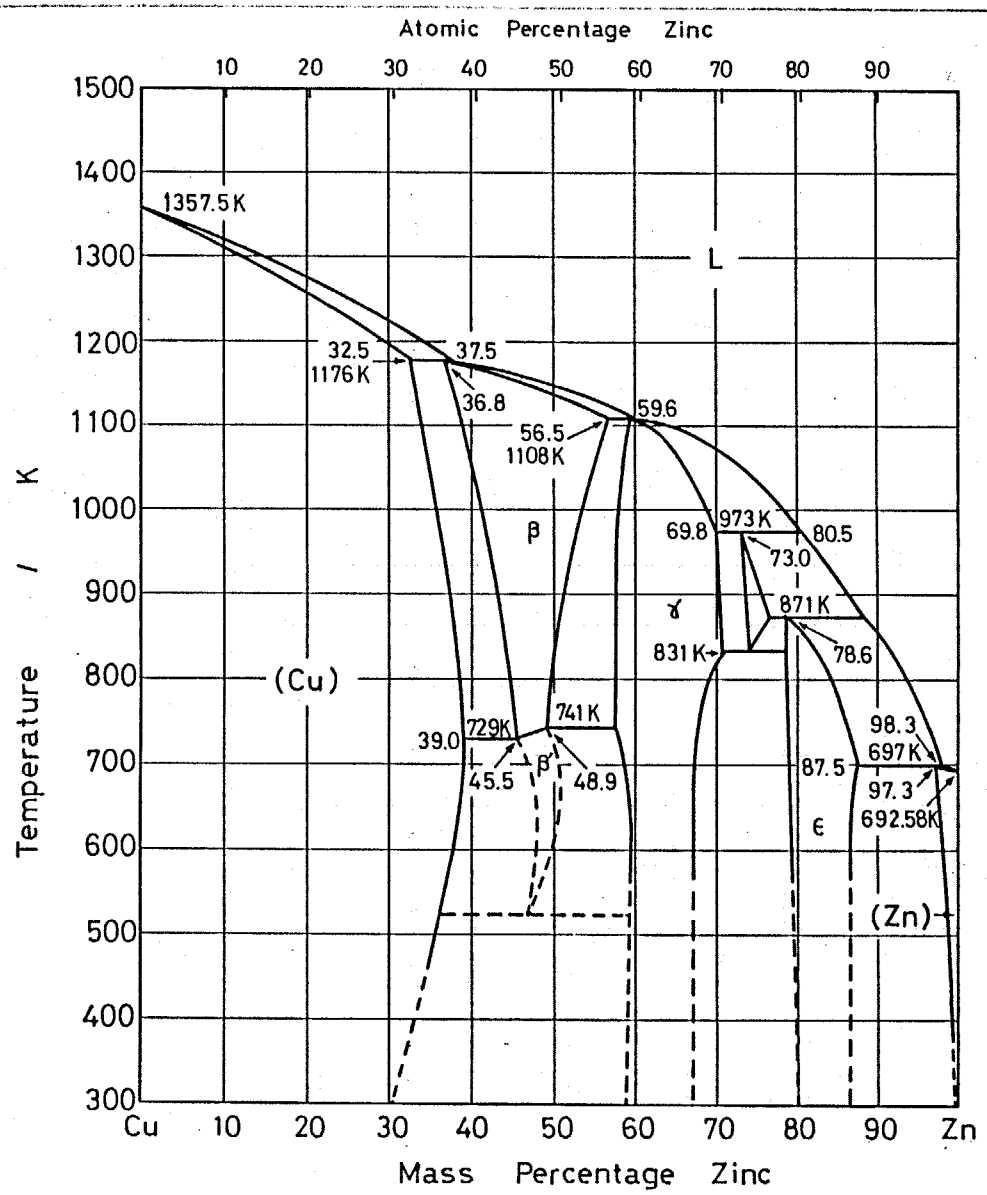



Fig. 6.13 Cu-Zn phase diagram [16]

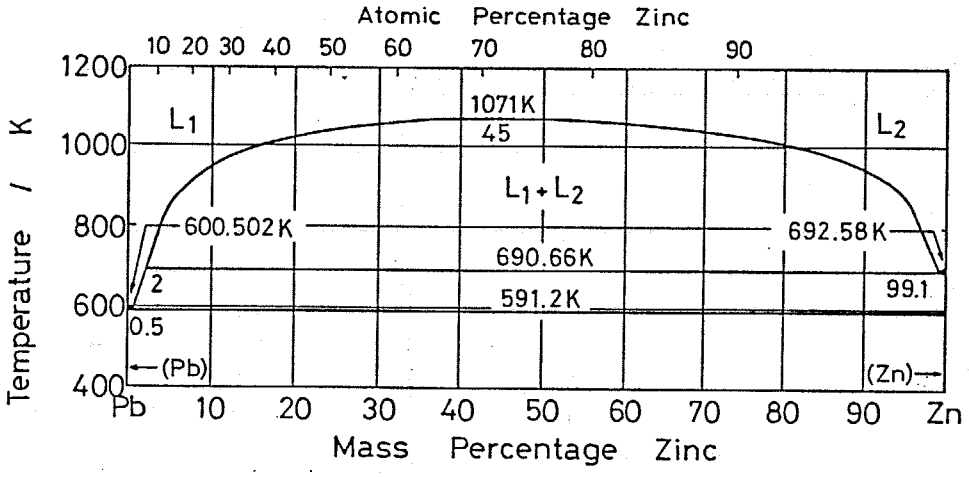



Fig. 6.14 Pb-Zn phase diagram. [16]

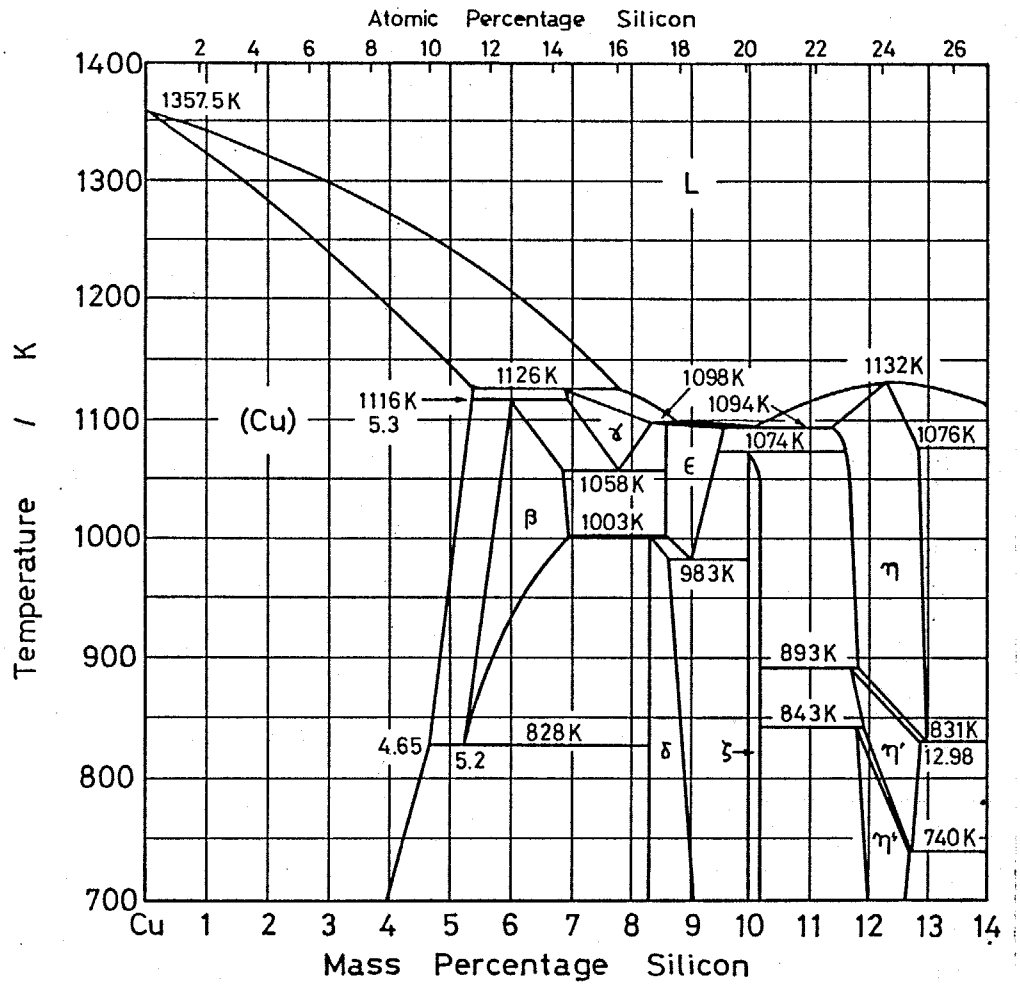



Fig. 6.15 Cu-Si phase diagram. (16)

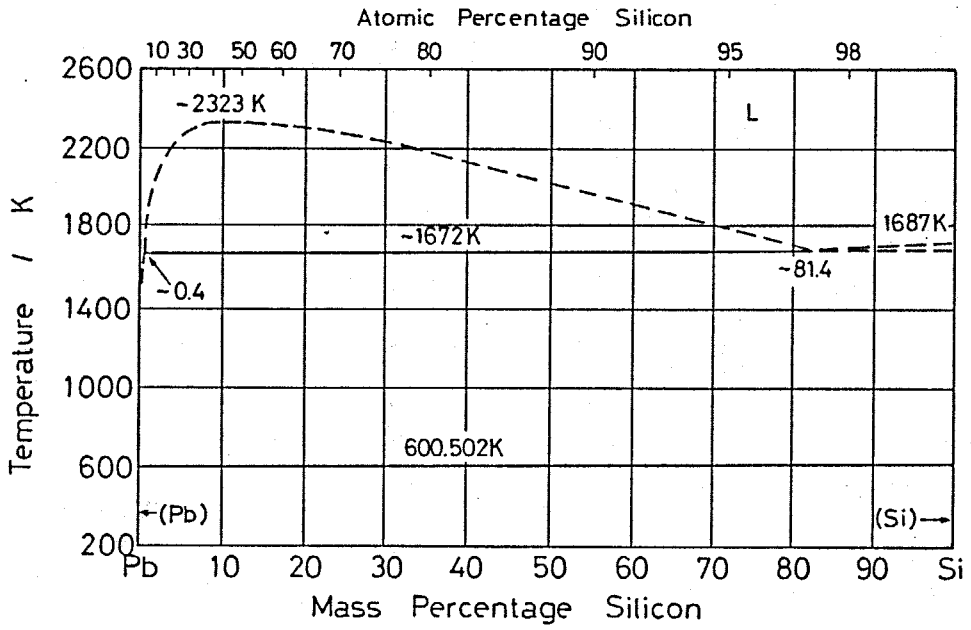



Fig. 6.16 Pb-Si phase diagram. (16)

# 6.3 結果および考察

## 6.3.1 Cu-Pb合金の偏晶凝固組織形態に及ぼすAlの影響

### 6.3.1.1 Al添加による偏晶点の変化

Table 6.1に1～6mass%のAl添加に伴う偏晶鉛組成の変化ならびに偏晶温度の変化を示した。組織中のPb相の体積率より換算した鉛組成は、先に示した偏晶点の軌跡と良く一致し、Al量の増加に伴って急激に減少して、6mass% Alの添加で約8mass%の鉛組成となる。Fig. 6.1の状態図に示すように各Al組成の合金融液$L_1$が平衡する$L_2$相の組成は、Al組成の増加とともに鉛中のα相の固溶度が低下して、より高鉛組成へと近づく。従ってAl組成の増加によりmiscibility gapは広がり、$L_1$相と$L_2$相の組成の差が大きくなる。一方、偏晶温度に関してGrugel[5]らは、Al添加により低下するとしているが、熱分析の結果、それは徐々に上昇し、3mass% Alで1291K、4mass% Alから6mass% Alまでは、ほぼ1293Kでほとんど変化しなかった。これはCu-Al二元合金状態図において低アルミニウム側の共晶温度が1309KでCu-Pb二元合金の偏晶温度1228Kよりも高いため、偏共晶点に向かって偏晶温度が上昇するためであると考えられる。

Table 6.1 Change in monotectic composition and monotectic temperature with Al concentration.

| Al (mass%) | Pb (mass%) | $T_{mo}$ (K) |
|---|---|---|
| 1 | 30 | 1268 |
| 2 | 24 | 1285 |
| 3 | 19 | 1291 |
| 4 | 14 | 1293 |
| 5 | 11 | 1293 |
| 6 | 8 | 1293 |

### 6.3.1.2　自由凝固したCu-Pb合金の偏晶凝固組織形態に及ぼすAlの影響

Cu-Pb合金の偏晶凝固組織形態に及ぼすAlの影響を調べるために、Cu-36 mass% Pb二元合金およびこれに1～5 mass%のAlを添加した合金を自由凝固し、偏晶凝固組織の観察を行った。冷却速度は0.5 K/sであった。Figure 6.17(a)に示すようにCu-36 mass% Pb二元合金では粗大な不定形のPb相（Pb富の$L_2$相）が不規則に分布した組織である。1 mass% Al添加では$L_2$相の分布に大きな変化は見られないが、Fig. 6.17(c)に示すように2 mass% Alを添加した合金において、セル境界には粗大な$L_2$相が存在するもののセルの形態が球形に近くなり、そのセルの中心から微細な$L_2$相がやや不規則ではあるが、放射状に分布するようになる。そして添加量が3 mass% Al以上になると組織は、微細な$L_2$相粒子がセルの中心から放射状に分布した球状の偏晶セルで構成され、自由凝固したAl-In合金の場合と極めて類似した偏晶凝固組織へと変化することが明らかになった。

### 6.3.1.3　Cu-Pb合金の一方向凝固組織形態に及ぼすAlの影響

(i)　0.5 mass% Al添加によるバンド状組織の消失

0.5 mass% Alを添加した合金を凝固速度$11.1\times10^{-6}$ m/s、温度勾配6000 K/mで一方向凝固した際の凝固組織とその偏晶凝固界面をFig. 6.18(a)に示す。Cu-Pb二元合金においては、この凝固条件でFig. 5.9に示したようなバンド状組織が形成され、大きなマクロ的な偏析を生じたが、0.5 mass% Alを添加した合金ではバンド状偏析は消失し、試料全体に渡って鉛組成は一定であった。Pb富の$L_2$相の形態はCu-Pb二元合金と比べて大きな変化はないが、凝固方向に伸びた不規

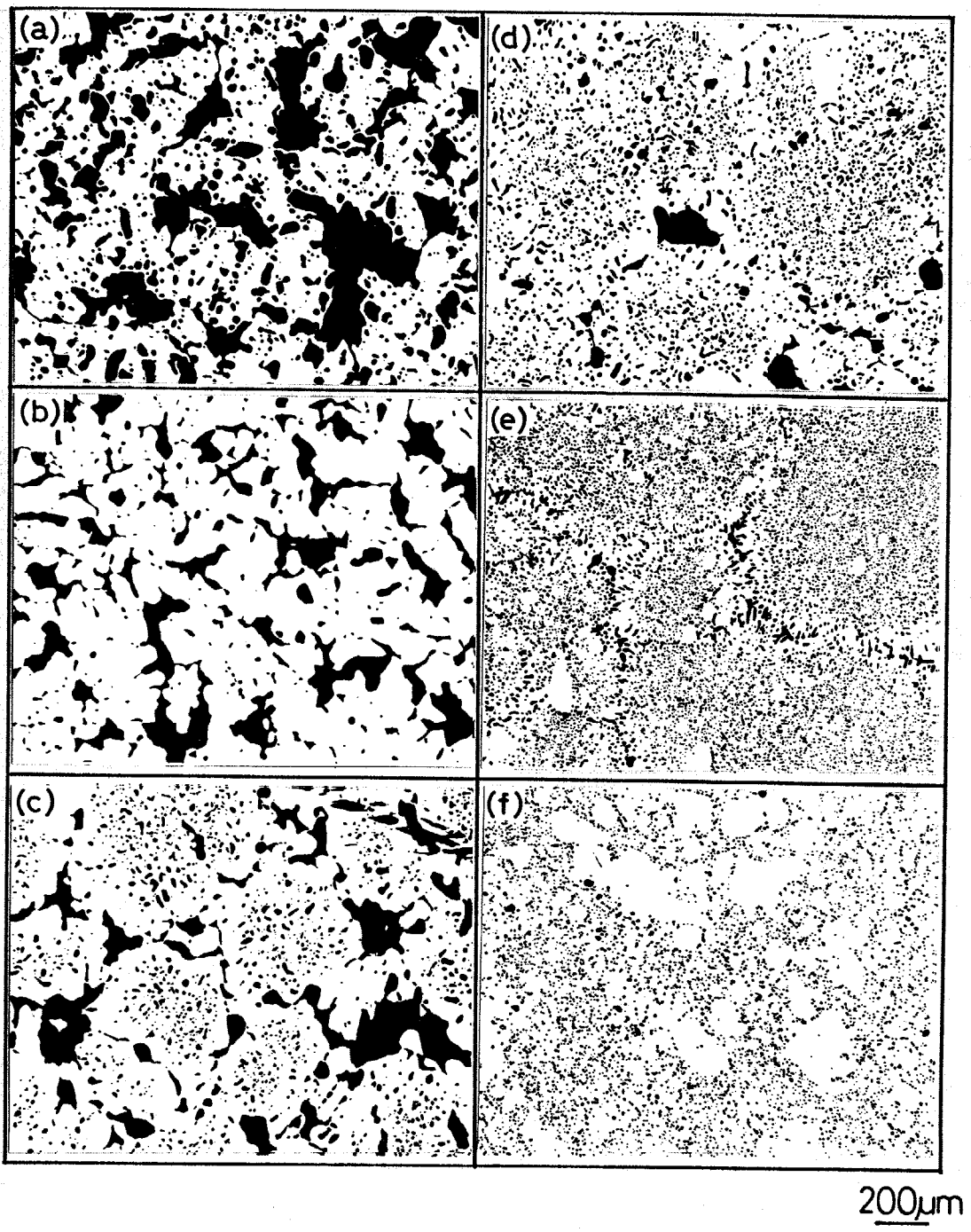



Fig. 6.17 Influence of Al on the distribution behaviour of $L_2$(Pb)phase in Cu-Pb alloys.

(a) Cu-36 mass% Pb
(b) Cu-30 mass% Pb-1 mass% Al
(c) Cu-24 mass% Pb-2 mass% Al
(d) Cu-19 mass% Pb-3 mass% Al
(e) Cu-14 mass% Pb-4 mass% Al
(f) Cu-11 mass% Pb-5 mass% Al

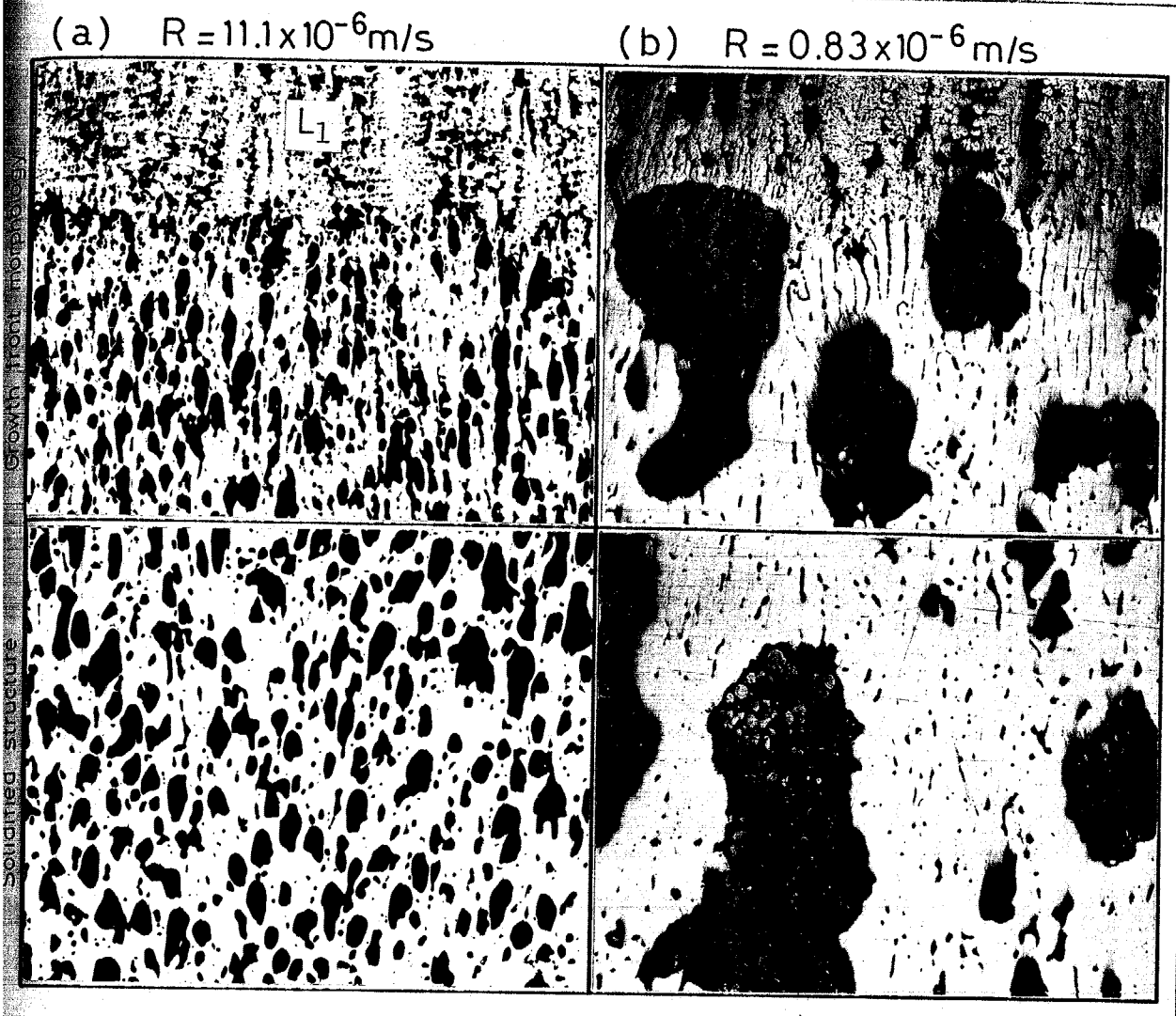



Fig. 6.18 Influence of 0.5 mass% Al addition on the growth front morphology and the distribution behaviour of $L_2$ phase. G = 6000K/m.

則な形状をしたものが多く見られる。 偏晶凝固界面は凹凸の多いセル状組織となっており、そのセル間隙に$L_2$相が取り込まれることによって界面での鉛成分の堆積が起こらずCu相と$L_2$相の複合成長が行われている。

一方、Fig. 6.18 (b)は、$0.83\times10^{-6}$ m/Sで一方向凝固した場合で、粗大な不定形の$L_2$相がCu-Alの固溶体マトリクス中に粗く分散した組織となっている。 この凝固条件においても0.5mass% Alを添加した合金は、Cu-Pb二元合金で見られたようなPb富の領域とCu富の領域とが繰返す偏析組織にはならず、$L_2$相の分布は試料全体に渡ってほぼ一定であった。 凝固界

セル状の形態を呈しており、セル間隙に凝集し、粗大化した$L_2$相が取
れつつあるのが観察される。　$0.83\times10^{-6}$m/sの場合、$11.1\times10^{-6}$m/s
合に比べ、凝固界面の凹凸がより長周期であり、また$L_2$相が凝集し、
化する時間が与えられるためこのような粗大な$L_2$相の分散組織となる。
示したように極少量のAl添加は固相界面を荒らし、セル状にする。偏晶
により分離生成した$L_2$相はセル間隙等のくぼみに優先的に取り込ま
そのためCu-Pb二元合金のように$L_2$相が平滑な固相界面に押されて移
るような現象は起こらない。

(ii)　Al添加による偏晶凝固組織形態の変化

ルミニウム量の増加に伴い、偏晶凝固界面における固相の形状なら
$L_2$相の大きさや分布の挙動はFig.6.19およびFig.6.20に示すよう
しく変化する。　なおAl量の増加に伴い偏晶組成は低鉛組成側
動するため$L_2$相の体積率が減少する。　一定の凝固速度$0.83\times10^{-6}$
て比較すると1 mass% Alでは0.5 mass% Alに比べ$L_2$相の大きさが減
しており、その分布が幾分細かくなっている。　またCu-Pb二元合金および
mass% Al添加合金では、$L_2$相が成長界面において液相側へ大きく
くしていたが、1 mass% Al添加合金では、$L_2$相の先端の位置は固相の成
面とほぼ同じ位置となる。　2 mass% Al添加により$L_2$相は凝固
へ伸びた棒状の形態へと変化する。　鉛組成は24 mass% Pbまで
上ており、また界面の凹凸が細かくなっている。　0.5 mass% Alおよび
% Alの場合に比べ、$L_2$相の大きさが非常に小さくなっており、その分布
長になっているのが観察される。　3 mass% Alを添加した合金におい
$0.83\times10^{-6}$m/sの凝固速度で$L_2$相繊維と粒子状$L_2$相の混在組
なり、$0.28\times10^{-6}$m/sの凝固速度でFig.6.20に示すような規則的

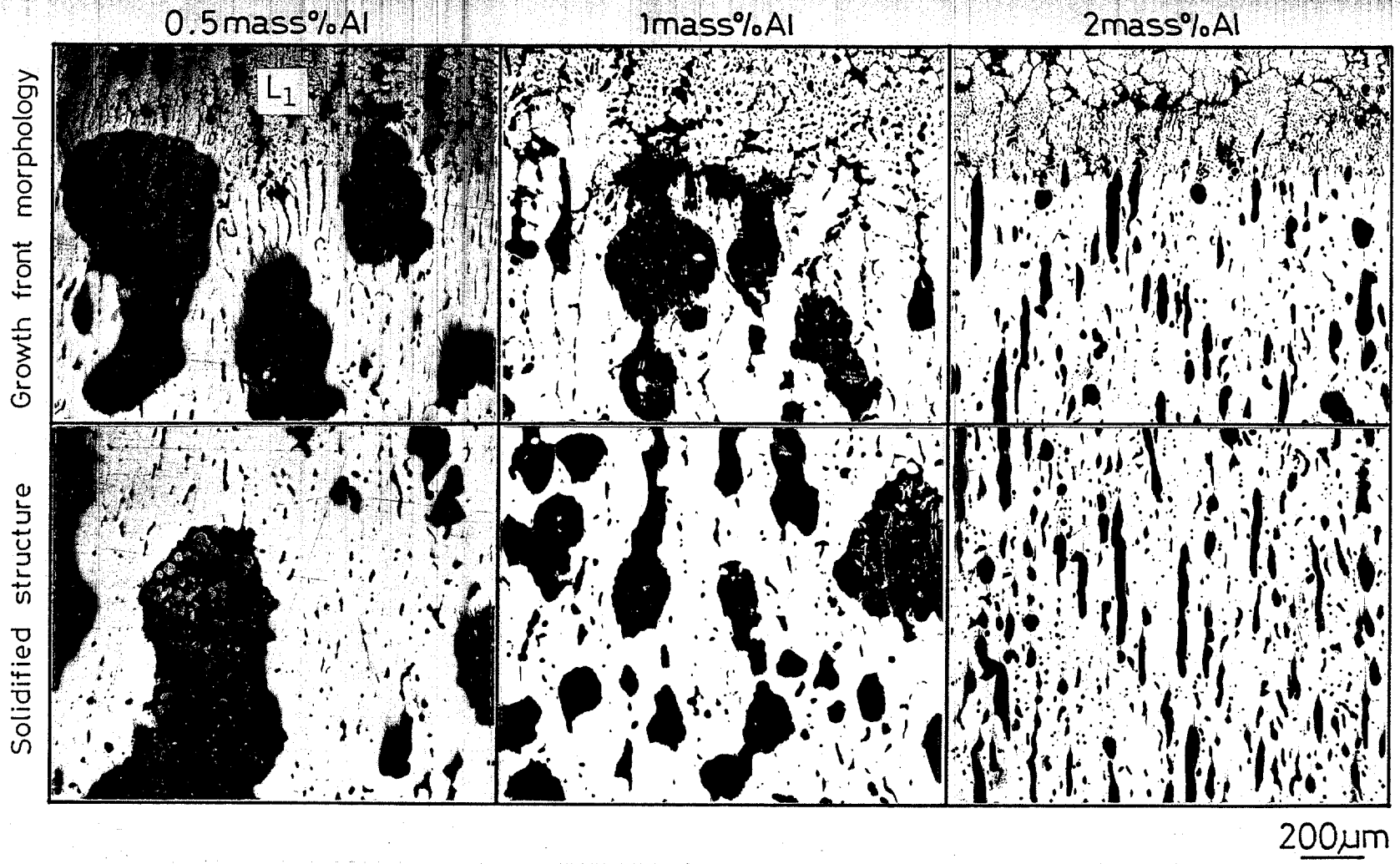



Fig. 6.19 Morphological change of the monotectic growth front by the addition of Al. R = 0.83 x $10^{-6}$m/s, G = 6000K/m.

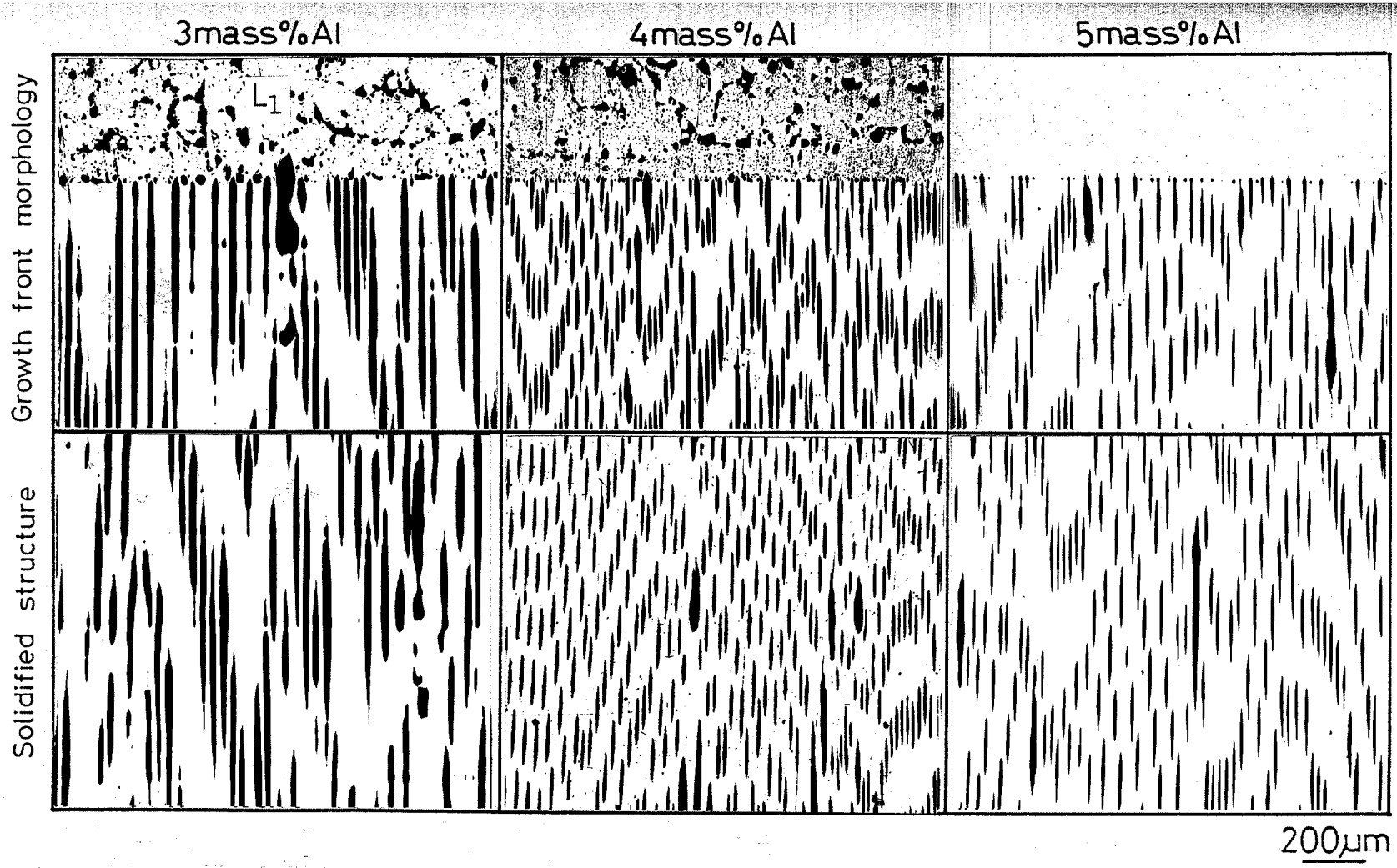



Fig. 6.20 Morphological change of the monotectic growth front by the addition of Al. R = 0.28 x $10^{-6}$m/s, G = 6000K/m in 3 mass%Al. R = 0.83 x $10^{-6}$m/s, G = 6000K/m in 4 mass%Al and 5 mass%Al.

な繊維状複合組織が得られた。　Al量の増加に伴い繊維状$L_2$相の体積率は減少するが、このような繊維状複合組織は、温度勾配が6000K/mで一定の場合、4 mass% Al 添加合金では $0.28\times10^{-6}$～$13.9\times10^{-6}$ m/s、5 mass% Al 添加合金では $0.28\times10^{-6}$～$5.6\times10^{-6}$ m/s の広い凝固速度範囲で得られた。　これらの合金の凝固界面形態は、第3章で示したAl-In合金の場合と同じであり、Al-In合金と同じ機構で偏晶凝固することを示唆している。　一方、$45\times10^{-4}$ m/s のような大きな凝固速度においては、Cu-Pb二元合金で観察されたような不規則な偏晶複合組織は形成されず、Al-In合金をはじめとするアルミニウム基偏晶合金と同様に微細な粒状$L_2$相のランダムな分散組織となった。

このようにAlの添加によって界面前方へのPb富な$L_2$相の著しい濃縮と凝集が解消される。　3～5 mass% Alを添加した合金では、小さな凝固速度、すなわち大きなG/R値のもとで安定で平滑な複合成長界面が得られ、Cu-Al固溶体マトリクス中に$L_2$相が規則的に配列した繊維状複合組織が形成される。

### 6.3.1.4　Cu-14 mass% Pb-4 mass% Al 偏晶合金の一方向凝固組織

(i)　繊維状複合組織に及ぼす凝固速度の影響

Cu-14 mass% Pb-4 mass% Al 合金においては6000K/mの温度勾配のもとで、$(0.28\sim11.1)\times10^{-6}$ m/s の広い凝固速度範囲に渡って繊維状複合組織が得られた。　Figure 6.21に $6.9\times10^{-6}$、$3.3\times10^{-6}$ および $0.28\times10^{-6}$ m/s の凝固速度で得られた繊維状複合組織を示す。いずれの場合においてもCu-Al固溶体マトリクス中にPb相($L_2$相)繊維が規則的に配列しており、また偏晶セル境界に位置するPb相($L_2$相)

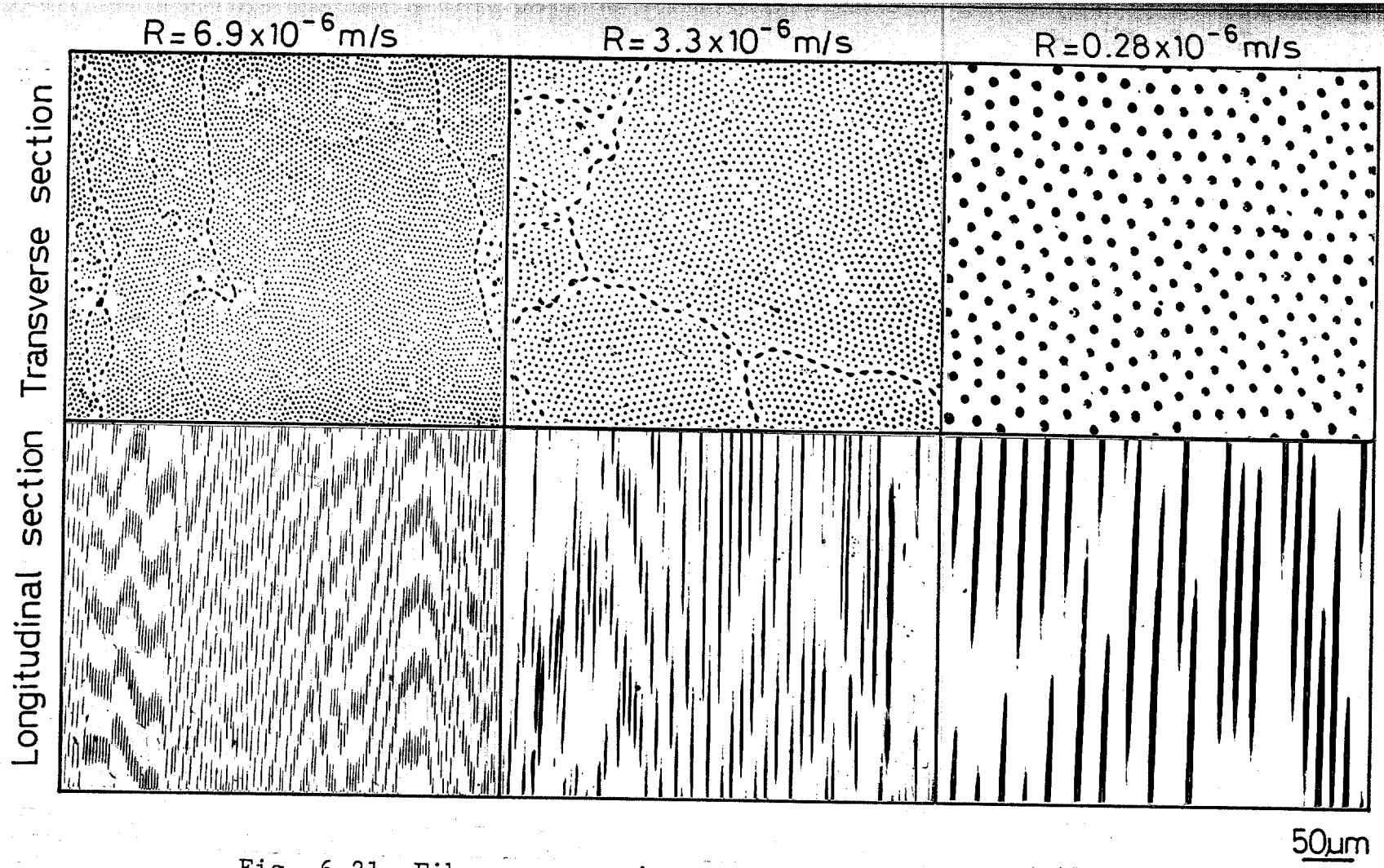



Fig. 6.21 Fibrous composite structures formed at various growth rates in monotectic Cu-14 mass% Pb-4 mass% Al alloys.

の形態もレンズ状を呈し、不連続でかつ等間隔に分布しており、Al-In合金における$L_2$相と同様の形態をとる。

繊維間隔 $\lambda$ と凝固速度 R との関係を Fig. 6.22 に示す。図中の直線の勾配がほぼ $-1/2$ であることから $\lambda \propto R^{-1/2}$ すなわち $\lambda^2 R = const.$ の関係が成立する。また Fig. 6.23 は繊維径 $d$ と凝固速度 R との関係を示したもので、この場合も直線の勾配はおよそ $-1/2$ となり、これらは $d^2 R = const.$ の形で整理できることを表わしている。

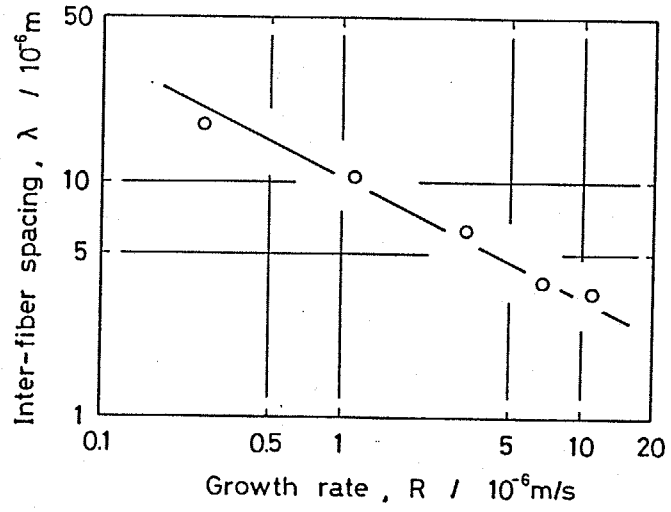



Fig. 6.22 Change in inter-fiber spacing with growth rate.

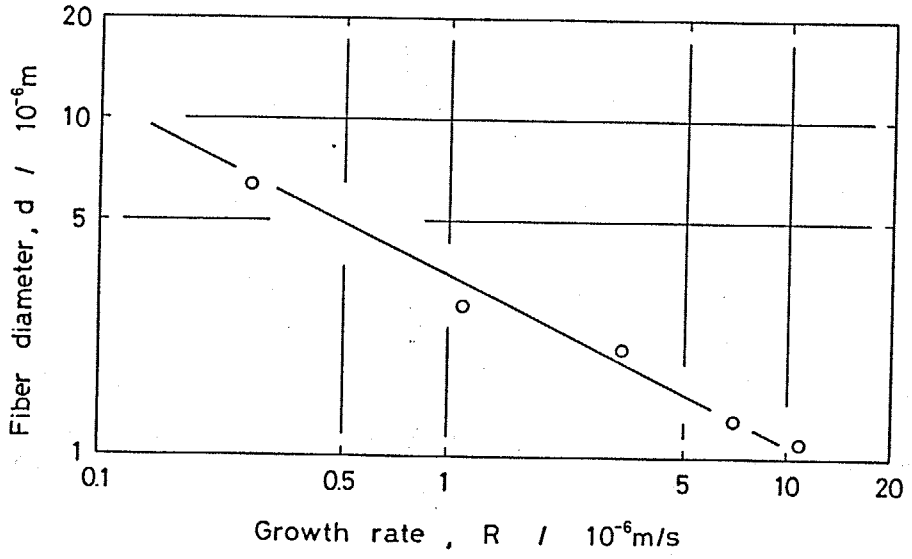



Fig. 6.23 Change in fiber diameter with growth rate.

(ii) $L_2$相繊維の球状化

$13.9\times10^{-6}$ m/sの凝固速度ではFig. 6.24 (a)に示すような粒子状配列組織が形成された。 一方、同じ凝固条件で一方向凝固し、成長の途中で急冷を行って成長界面を観察すると、Fig. 6.24 (b)のように偏晶凝固界面では繊維状の$L_2$相が生成し、界面後方20 mm程度から粒子状$L_2$相となっていた。 従ってFig. 6.24 (a)の粒子状配列組織は、直径が1 μm以下の非常に細い$L_2$相繊維が偏晶反応終了後の冷却過程において分断し、球状化した結果であると考えられる。

そこで$R=11.1\times10^{-6}$ m/Sで凝固成長させて得られた$L_2$相の繊維径が1.2 μmの試料を還元雰囲気にて偏晶温度（4 mass% Al添加合金で1293K）より100K低温の1193Kに保持し、保持時間の増加に伴う組織変化を観察した。 Figure 6.25に示すように10.8 ksで$L_2$相繊維の分断が始まり、18 ksでほとんど球状化した。 従って$13.9\times10^{-6}$ m/Sの凝固速度で形成されるより径の小さい$L_2$相繊維が、偏晶反応終了後比較的短時間で粒子状配列組織へと変化することは十分考えられる。

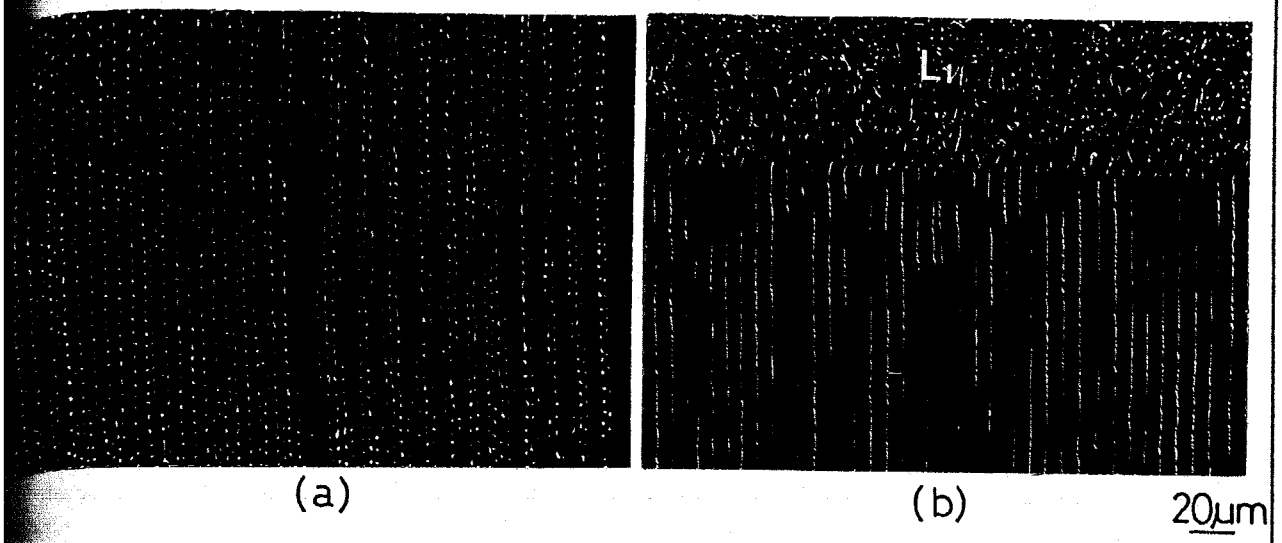



Fig. 6.24 Structural transition from fiber to arrayed droplet structure in Cu-14 mass% Pb-4 mass% Al alloys grown at 13.9 x $10^{-6}$m/s. BEI.

(a) Cooled down to room temperature.

(b) Quenched during growth.

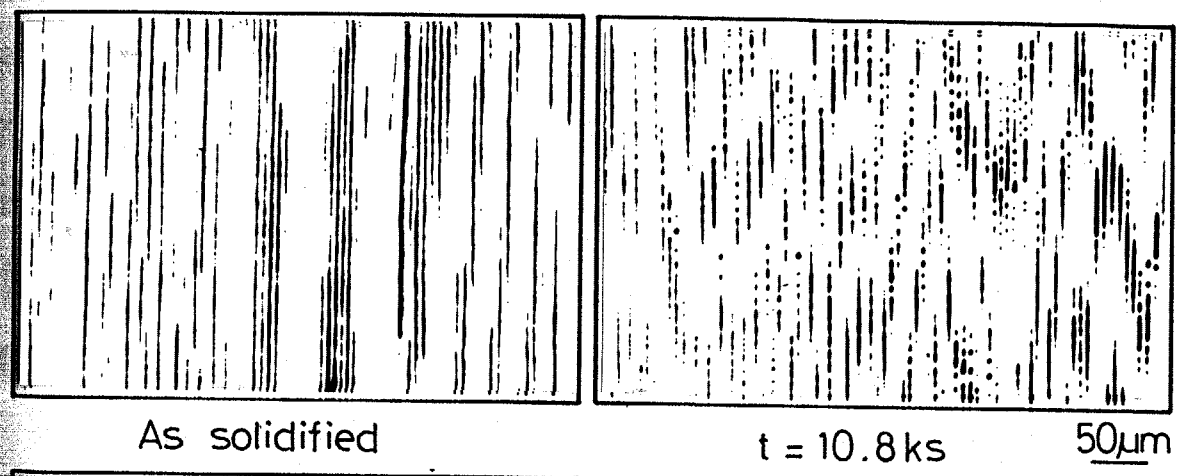



Fig. 6.25 Morphological change of fibrous composite structure thermally treated at 1193K for various time durations.

## 6.3.2　Cu-Pb合金の偏晶凝固組織形態に及ぼす第三元素の影響

### 6.3.2.1　Cu-Pb-X合金の自由凝固組織

Cu-Pb合金の偏晶凝固組織形態に及ぼすAl以外の第三元素の影響に関する報告はこれまでなされていない。　前節で、Cu-Pb-Al合金においては自由凝固組織の$L_2$相の形状や分布挙動の変化と一方向凝固により規則的な繊維状複合組織が得られる合金の組成との間に強い相関関係があることを示したが、本実験では、この現象をもとにしてAlと同様な効果をもつ他の第三元素を見出し、さらにそれら元素間の共通点について検討した。

Figure 6.26 ～ Fig. 6.30 に、Cu-36 mass% Pb二元合金に銅との間に第三相が生成しない組成範囲内でZn、Si、Fe、Biおよび Snの各元素を各々単独添加した合金を0.6K/Sの冷却速度で自由凝固した試料の代表的なミクロ組織を示す。　なお第三元素はすべてCu-36 mass% Pb組成の合金に対して添加しているため、第三元素の添加により偏晶点が低鉛組成側へ移動する場合には鉛に関して過偏晶組成となる。　従ってこのような三元偏晶合金のミクロ組織中には、場所によって、偏晶凝固に先立つ二液相分離によって生成した粒状あるいはそれらが凝集し粗大化した不定形の$L_2$相が同時に観察される。

Figure 6.26に示すようにZn添加合金では2 mass% Znで全体的に$L_2$相の大きさが小さくなり、5 mass% Znおよび8 mass% Znで3 mass%以上のAlを添加した合金と同様にCu-Zn固溶体マトリクス中に$L_2$相粒子が微細分散した組織が得られた。　またSi添加合金ではFig. 6.27に示すように2 mass%のSiの添加により$L_2$相が微細に分散した組織となった。

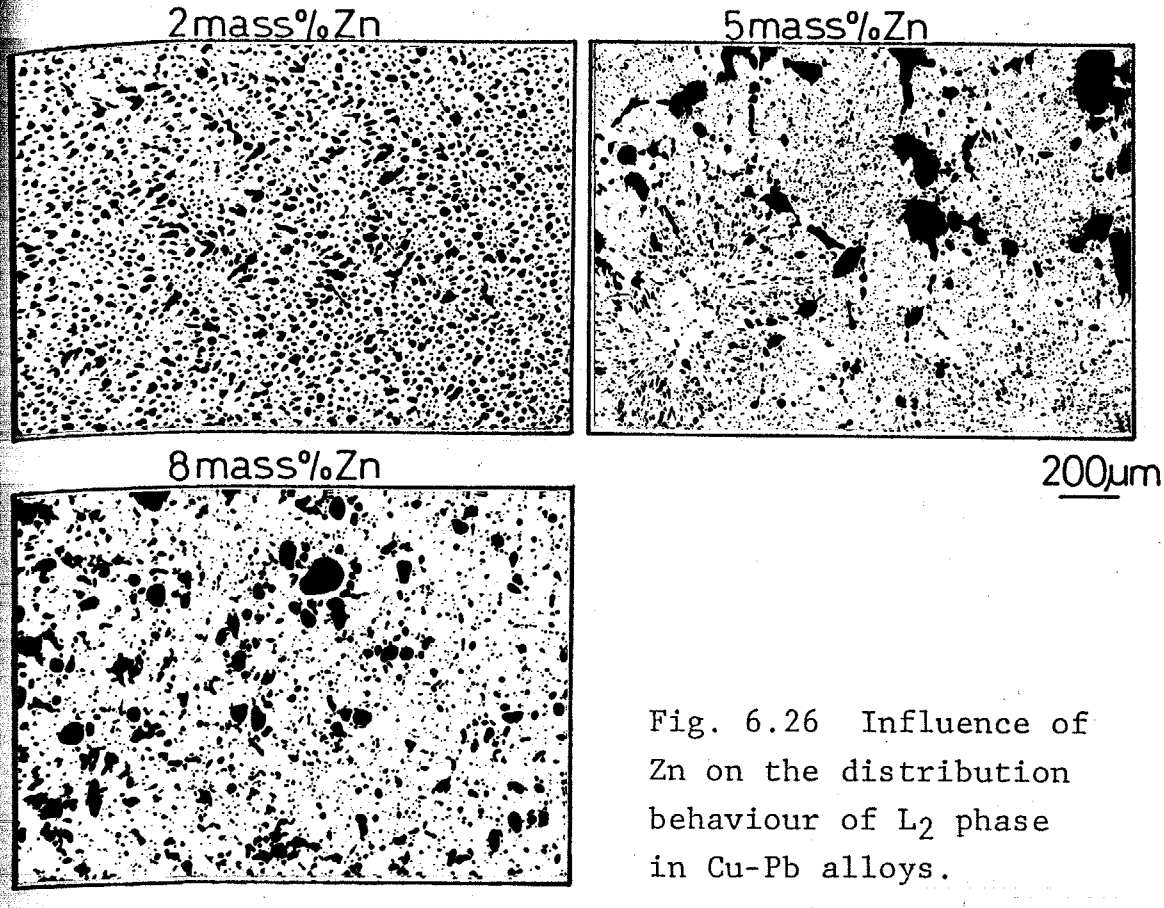



Fig. 6.26 Influence of Zn on the distribution behaviour of $L_2$ phase in Cu-Pb alloys.

次に Cu-Pb-Zn 合金および Cu-Pb-Si 合金について熱分析を行い、偏晶点の変化を調べた。Cu-Pb-Zn 合金では 2, 5, 8 mass% とZn量が増加するに伴い偏晶温度が 1228, 1227, 1220 K と徐々に低下した。 Cu-Pb-Si 合金でも 2 mass% Si 添加合金で 1222 K を示し、同じく偏晶温度の低下が認められた。 一方、Fe, Bi および Sn 添加合金では Fig. 6.28~Fig. 6.30 に示すように $L_2$ 相の形状や分布が微細化する傾向は見られず、各々の合金特有の凝固組織を呈した。

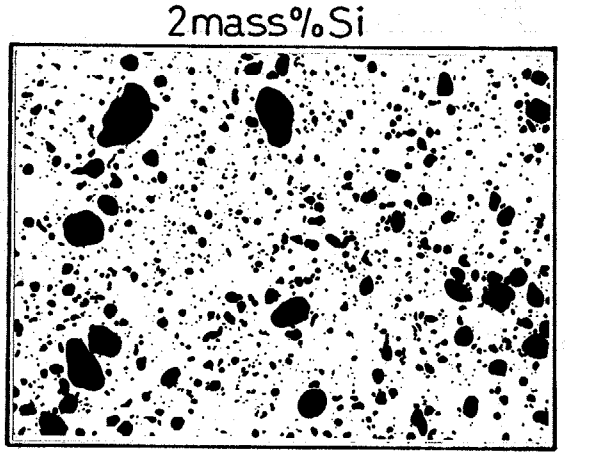



Fig. 6.27 Influence of Si on the distribution behaviour of $L_2$ phase in Cu-Pb alloys.

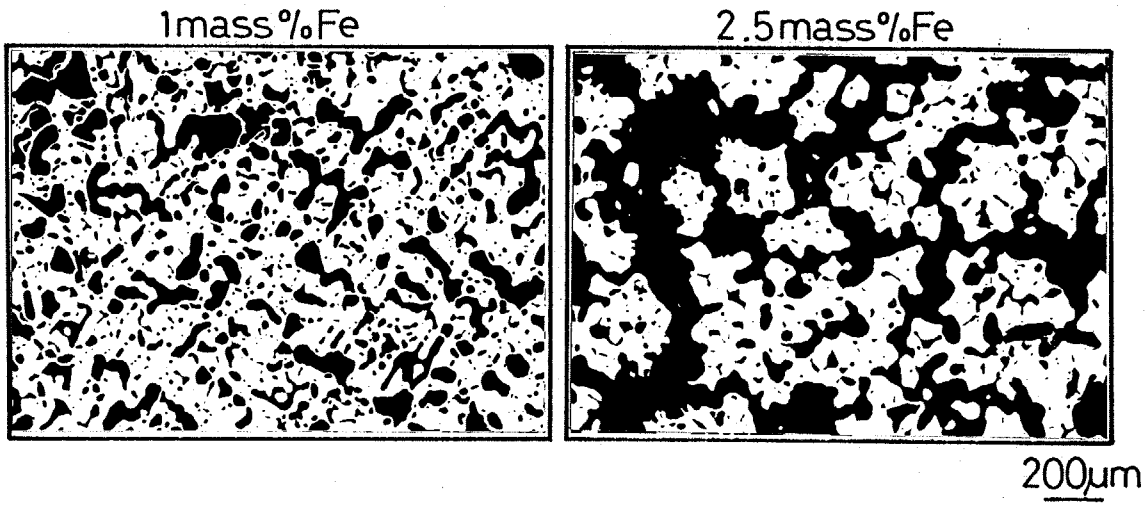



Fig. 6.28 Influence of Fe on the distribution behaviour of $L_2$ phase in Cu-Pb alloys.

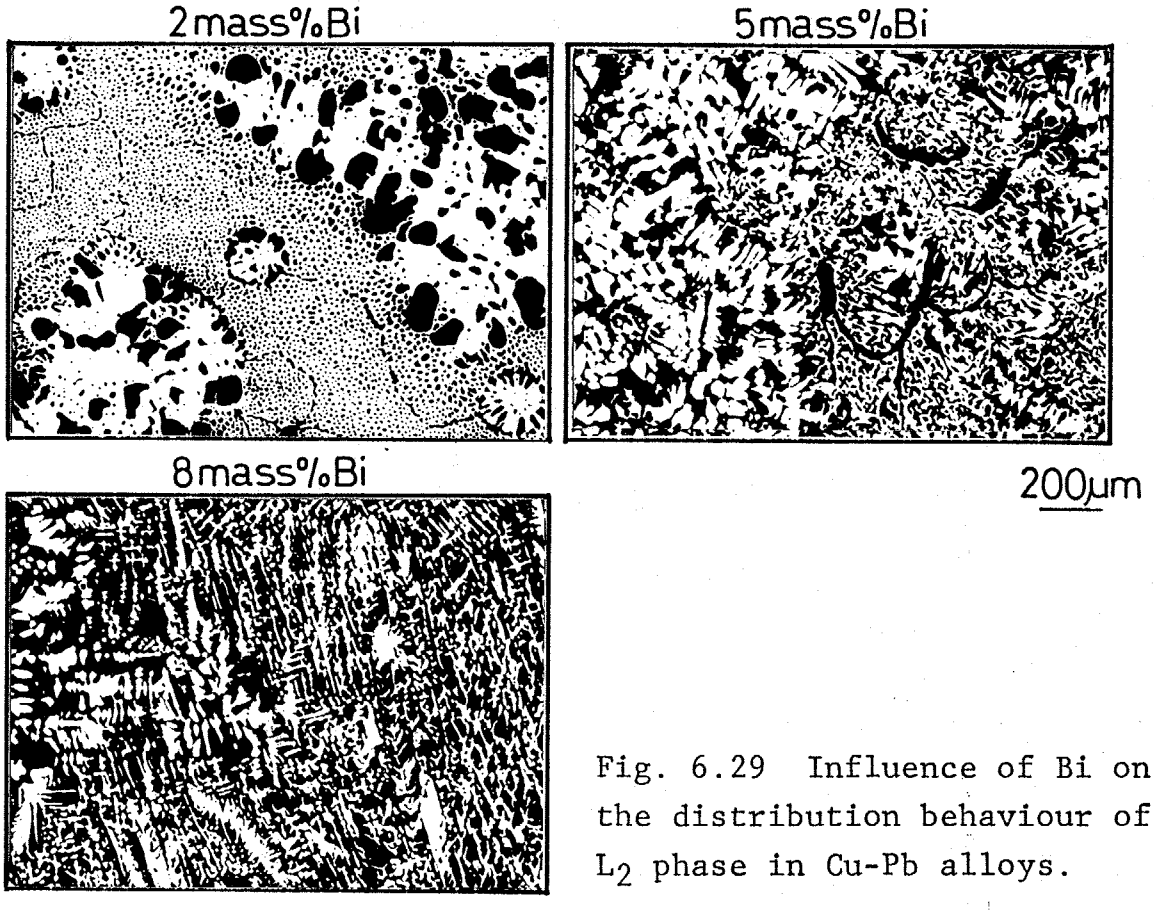



Fig. 6.29 Influence of Bi on the distribution behaviour of $L_2$ phase in Cu-Pb alloys.

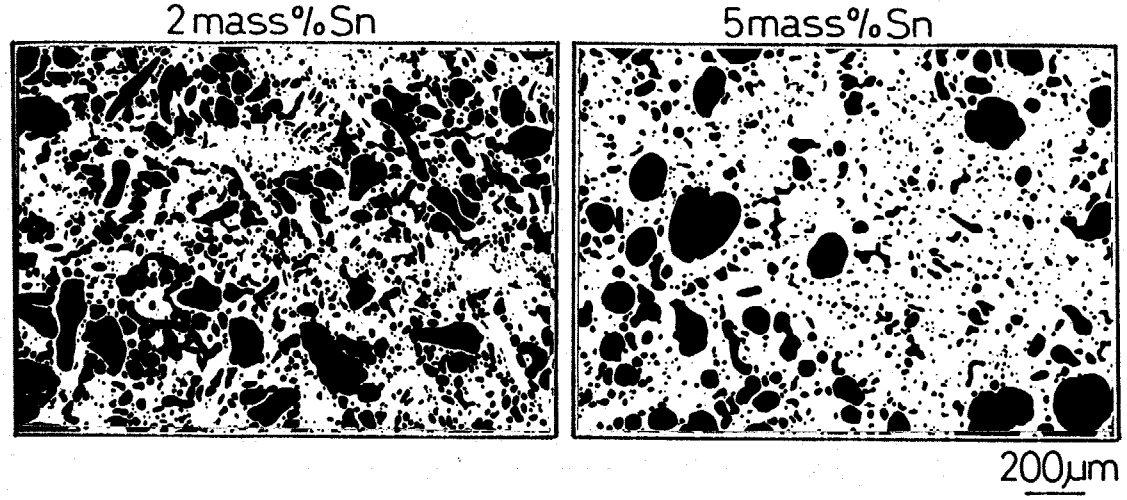



Fig. 6.30 Influence of Sn on the distribution behaviour of $L_2$ phase in Cu-Pb alloys.

6.3.2.2 Cu-Pb-Zn および Cu-Pb-Si 合金の一方向凝固組織

自由凝固で $L_2$ 相が微細に分散した Cu-Pb-Zn 合金および Cu-Pb-Si 合金について一方向凝固を行い、繊維状複合組織が形成されるかどうか調べた。供試合金は、合金組成が亜偏晶になるのを防止するために自由凝固の場合と同様 Cu-36 mass% Pb に対して所定の量の Zn または Si を配合した合金融液を 1473 K 以上の高温で溶製し、黒鉛鋳型に鋳造して作製した。5 mass% Zn 添加合金では $5.6\times10^{-6}$ m/s の凝固速度において微細な $L_2$ 相粒子の分散組織が得られた。 $0.83\times10^{-6}$ m/s では $5.6\times10^{-6}$ m/s の場合に比べて全体的に $L_2$ 相の大きさが増すとともに凝固方向に伸びた $L_2$ 相が観察され、丁度 2 mass% Al 添加合金のような組織形態へと変化した。そして 8 mass% Zn 添加合金において $0.83\times10^{-6}$ m/s で凝固した場合に Fig. 6.31 に示すような規則的な繊維状複合組織が形成された。横断面組織に見られるように Cu-Zn 固溶体マトリクス中に $L_2$ 相繊維が緊に配列し、$L_2$ 相の占める体積率が Cu-Pb-Al 合金の場合に比べ大きいことから Zn 添加の場合には偏晶点がそれほど低鉛組成側へ移動しな

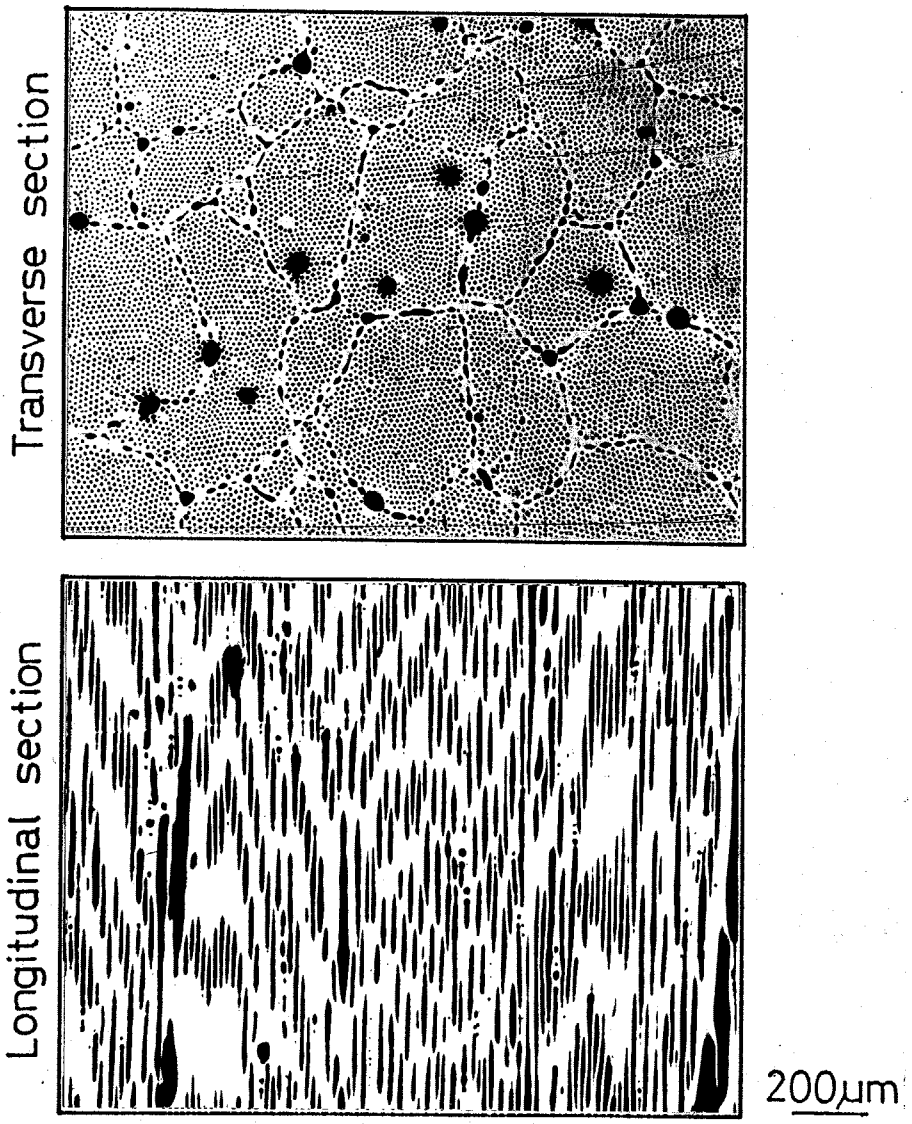



Fig. 6.31 Unidirectionally solidified structure in Cu-Pb alloys containing 8 mass% Zn.
R = 0.83 x $10^{-6}$m/s, G = 6000K/m.

いと思われる。偏晶セル境界の$L_2$相はレンズ状もしくはそれらが連結した形態を呈する。また均一な$L_2$相繊維の配列を示す横断面組織中に粗大な粒状の$L_2$相がランダムに分布しているのが観察される。これは一方向凝固開始前に再溶解したが、その際合金融液の組成が完全に偏晶組成にまで調整されず、やや過偏晶組成の合金融液が一方向凝

固されたためと考えられる。　すなわち miscibility gap 温度で分離生成した過偏晶分の $L_2$ 相が偏晶凝固界面に取り込まれたものである。Figure 6.32 に 8 mass% Zn 添加合金の偏晶凝固界面を示す。　規則的な繊維状複合組織が得られる場合の成長界面はこのように平滑で、Cu-Pb-Al 合金の場合と同様であった。

一方、2 mass% Si を添加した合金においてやはり $0.83\times10^{-6}$ m/s の凝固速度で一方向凝固した場合に Fig. 6.33 に示すような Cu-Si 固溶体マトリクス中に棒状の Pb 富な $L_2$ 相が配列した組織となった。　Figure 6.34 にその時の偏晶凝固界面を示す。　これらの組織は繊維状複合組織とは異なるが、Fig. 6.19 で示した 2 mass% Al 添加合金の組織に近いと考えられる。しかし、この合金系においては、2 mass% 以上の Si の添加は凝固時に第三相の生成をきたし、偏晶凝固組織ではなくなる。　Figure 6.13 および Fig. 6.15 に示すように Zn は最大 39.0 mass% まで、Si は 5.3 mass% まで銅中に固溶する。　また Fig. 6.14 および Fig. 6.16 に示すように Zn-Pb 二元系、Si-Pb 二元系はともに偏晶系合金であり、Zn と Pb、Si と Pb は互いにほとんど固溶せず、広

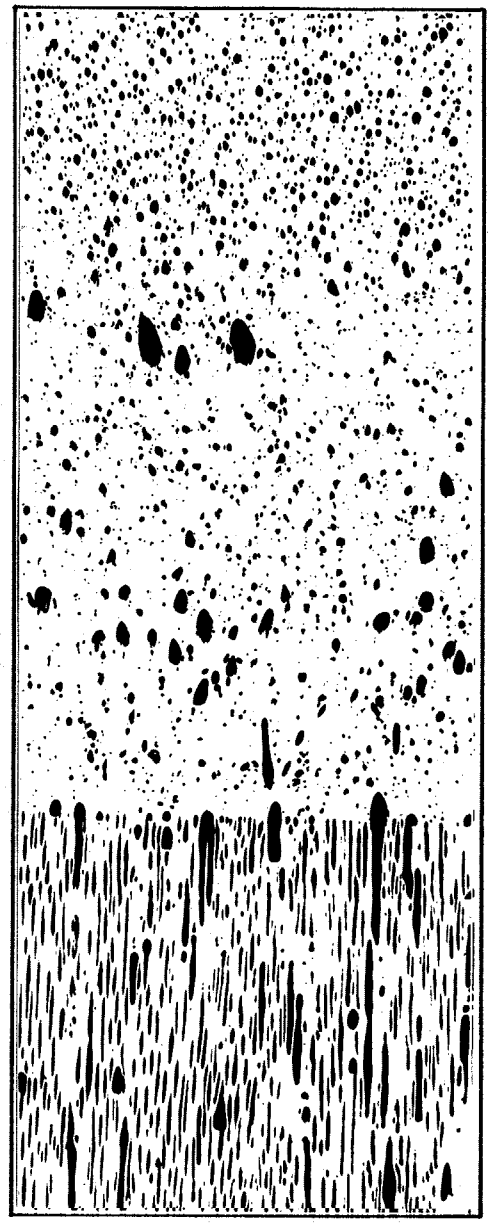



Fig. 6.32　Monotectic growth front morphology in Cu-Pb alloys containing 8 mass% Zn.

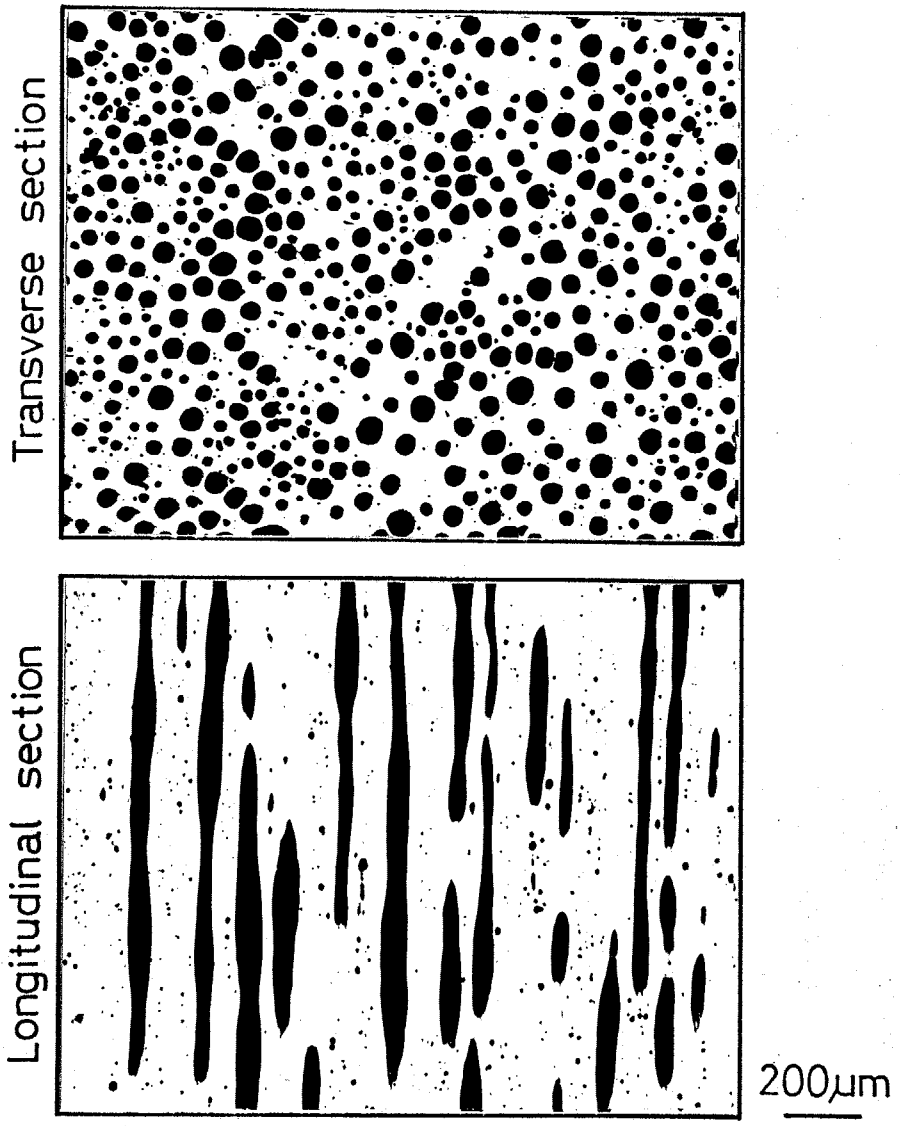



Fig. 6.33 Unidirectionally solidified structure in Cu-Pb alloys containing 2 mass% Si. R = 0.83 x $10^{-6}$m/s, G = 6000K/m.

い miscibility gap を有している。このようにこれらの状態図的関係はCu-Al二元系、Al-Pb二元系と同じである。すなわちAl, Zn およびSiに共通な効果は、Cu-Pb二元合金の偏晶組成を低鉛組成側に移行し、同時にPb相中のCu(α)固溶度を低下させ、偏晶凝固により分離生成するL$_2$相の組成を高鉛組成側に移動させることである。これは miscibility gap の拡大という状態図の変化で説明される。Miscibility gap の組成範囲の変化

は、偏晶凝固に関与する3つの相、すなわち固相、$L_1$液相および$L_2$液相3相間の界面エネルギーの変化を示唆している。

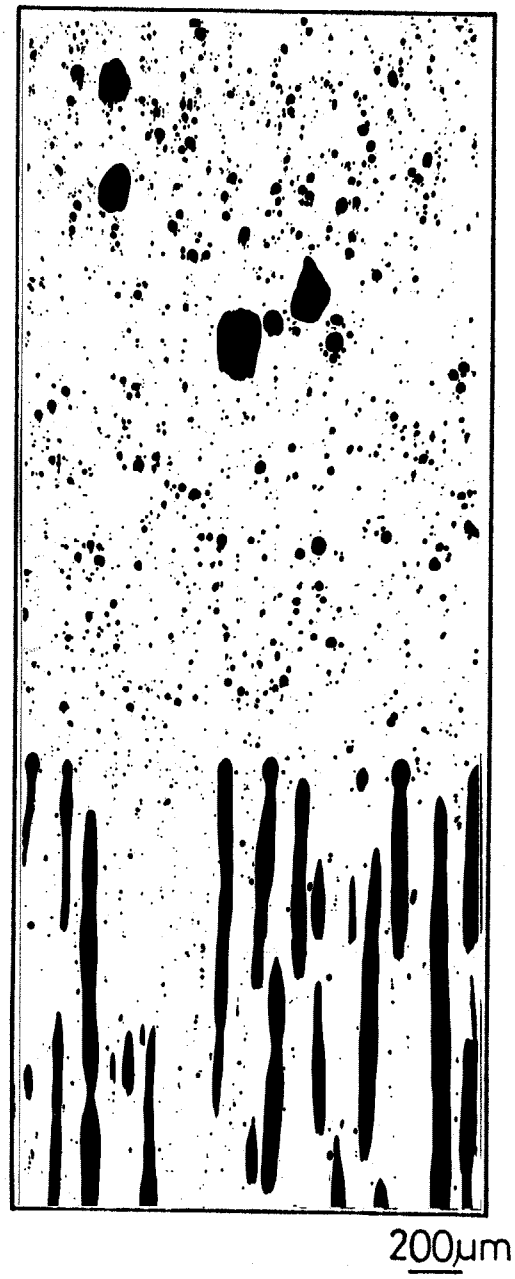



Fig. 6.34 Monotectic growth front morphology in Cu-Pb alloys containing 2 mass% Si.

## 6.4 小括

アルミニウム、亜鉛および珪素は銅と互いに固溶するが、鉛とは互いにほとんど固溶せず、Al-Pb系、Zn-Pb系およびSi-Pb系はいずれも広いmiscibility gapを有する偏晶合金である。二元のCu-Pb偏晶合金に第三相が生成しない組成範囲で、これら第三元素を添加するとCu-Pb合金の偏晶点は添加量の増加に伴って低鉛組成側に移行し、同時に偏晶凝固によって分離生成する$L_2$相中のCu(α固溶体)の溶解度を低下させるためmiscibility gapの組成範囲は拡大する。そのため偏晶凝固に関与する3つの相、すなわち固相S、$L_1$液相および$L_2$液相の各組成が変化して偏晶凝固界面における各相間の界面エネルギーが変化すると考えられる。

偏晶組成のCu-36 mass% Pb合金を自由凝固して得られる偏晶凝固組

織には不規則に分布した$L_2$相（Pb相）の凝集相が観察されるが、この合金に3～5 mass%のAlを添加すると、$L_2$相が非常に微細な粒状を呈し、それらが球状の偏晶セルの中心から放射状に分布した組織となって$L_2$相の凝集が起こらなくなる。　また5～8 mass% Zn、2 mass% Siの添加によっても$L_2$相の形状と分布が微細になることが示された。

Cu-Pb合金に0.5～6 mass%のAlを添加した合金を6000 K/mの温度勾配のもと、$11.1\times10^{-6}$ m/Sおよび$0.83\times10^{-6}$ m/Sの凝固速度で一方向凝固した。このような凝固条件のもとではCu-Pb二元偏晶合金の場合、Pb富な領域とCu富な領域とが繰返すマクロ的なバンド状偏析組織を呈するが、0.5 mass% Alの添加によりこのようなバンド状偏析は消失して、凹凸の多いセル状の界面に粗大な$L_2$相が取り込まれることにより不規則な形状をした$L_2$相の分散組織が形成する。　Alの添加量が増すに従って$L_2$相の体積率は低下するが、自由凝固組織において$L_2$相の形状と分布が微細になった3～5 mass% Alを添加した合金では、平滑で安定な偏晶凝固界面が得られて、Al-In合金やAl-Bi合金等で得られたと同様の規則的な繊維状複合組織が形成することが示された。　特に4 mass% Alを添加した合金では、6000 K/mの温度勾配のもとで$0.28\times10^{-6}$～$13.9\times10^{-6}$ m/Sの広い凝固速度範囲にわたって繊維状複合組織が得られた。　繊維間隔$\lambda$と凝固速度$R$との間には$\lambda \propto R^{-1/2}$の関係が見出された。

Alと同様に偏晶凝固で生成する$L_2$相の形状と分布を微細化する効果が認められたZnならびにSiを添加した合金を一方向凝固すると8 mass% Znを添加した合金においてCu-Pb-Al合金の場合と同様な繊維状複合組織が形成した。　一方、2 mass% Siを添加した合金においても粗大ではあるが、棒状の$L_2$相が成長方向に沿って配列した複合組織が得られた。

このようにCu-Pb二元偏晶合金に銅とは互いに固溶するが鉛とは互

いに殆んど固溶しない第三元素を添加することにより偏晶凝固によって分離生成する$L_2$相の形状と分布を微細化することができる。　これらの合金を一方向凝固することにより、Cu-Pb二元合金で見られるようなバンド状の偏析を示さないAl-In合金やAl-Bi合金と同様の規則的な繊維状複合組織が得られる。

# 第7章　過偏晶合金の凝固

## 7.1　はじめに

鉛などの柔らかく低融点の第二相がアルミニウムや銅などのマトリクス金属中に微細かつ多量に均一分散した材料が得られれば軸受け用合金や防振合金として有用であり、またPbやBi-Pb合金が高い超電導臨界温度を有することから超電導近接効果を利用した軟質で軽量な *in situ* 型超電導材料として期待できる。[2]　しかし、偏晶合金の中でも特に上述の様な特性が期待されているAl-Pb合金などのアルミニウム基偏晶合金においては偏晶点が極めて低組成側に位置し、そのため多量の第二相をAlマトリクス中に分散させるには合金組成を過偏晶組成にしなくてはならない。　過偏晶組成の合金の場合、まず短時間に均一組成の合金融液を得ることが難しく、またたとえ高温で均一な合金融液が得られても、その冷却の過程で合金融液は組成すなわち密度の異なる2液相に分離する。　そのため通常の冷却方法では、著しい重力偏析を生じ、Fig. 7.1に示すように密度の大きな第二相（この場合はPb相）がるつぼ底部に沈殿してマトリクス金属と分離した非混合な組織となる。

このような重力偏析を防止し、Al中にPbなどの第二相を多量に分散させるために、これまで粉末焼結法[37]、固液共存状態にあるAl合金にPbを添加し、撹拌する方法[38]、第二相が沈殿する時間的余裕を与えないように合金全体を急速に凝固させる方法[39]などが試みられてきた。しかしながら焼結法においては金属の酸化被膜の影響が無視できず、

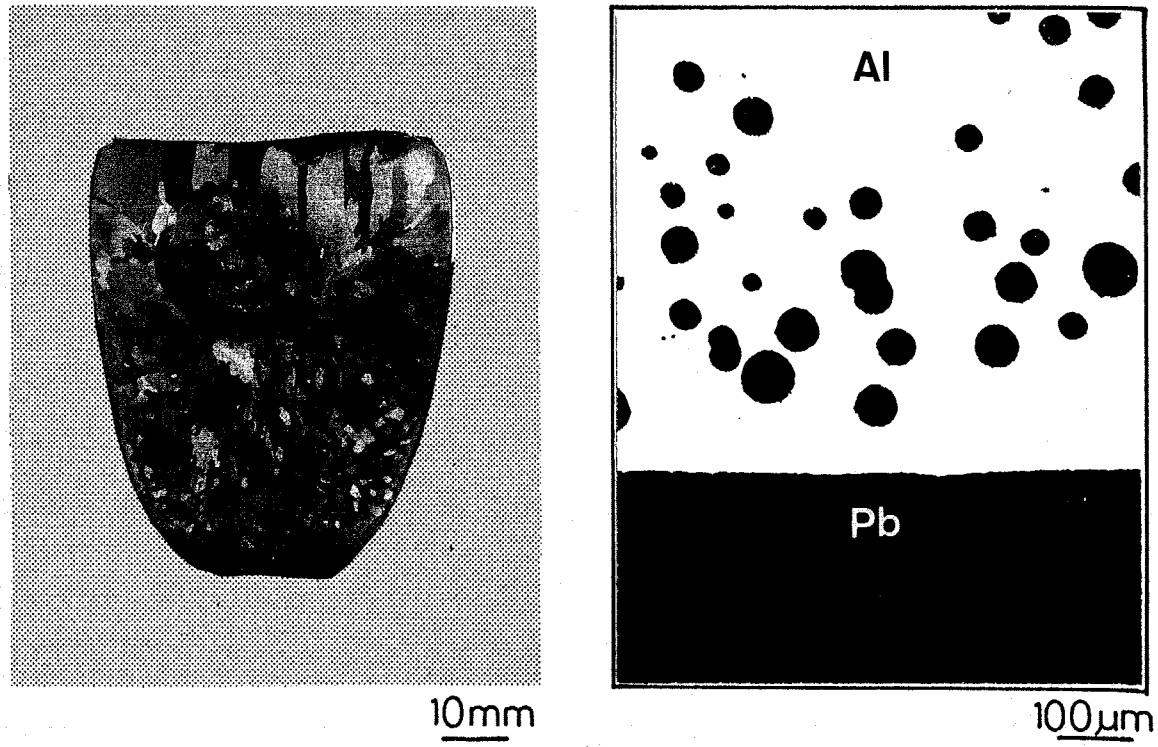



Fig. 7.1 Macro- and microstructure showing gravity segregation in Al-10 mass% Pb alloys solidified non-directionally.

また撹拌法や急冷凝固法では試料の大きさや形状が制限されるため数々の特性が期待されながらも均一な組織をもつ過偏晶合金材料の製造はいまだ成されていない。

さて、1970年代にはいってNASAやESAにより宇宙船や小型ロケットを利用した微小重力下での材料製造実験が行われるようになった。微小重力下では、物質の密度差が問題にならなくなり、対流などの現象も起こらない。このようなことから、宇宙実験のテーマとして地上では密度差やマクロ的およびミクロ的対流による分離、偏析など重力によるじょう乱が極めて大きく、均一組成の合金化や第二相の均一分散化が極めて困難な過偏晶合金を重力によるじょう乱の起こらない微小重力下で溶解、凝固することによりマトリクス中に第二相が均一微細に分散した複合組織材料を得ようとする試みが数多く取り上げられてきた。[40)~(48)] ところが現在までのところ期待されたような均一微細な複合組織材料が得られたという報告は無く、同時に液-液混合(エマルジョン)および固-液混合(分散)の

微小重力下での挙動は単純でないことが明らかにされてきた。　一方、我国においても近年、材料実験用小型ロケットの開発が進み、1980年にはその1号機であるTT500A-8が打上げられた。　その後、数回にわたるロケット飛行においてNi-TiC複合材料やSi-As-Teアモルファス化合物半導体の製造実験が試みられてきたが、1983年8月、著者らはTT500A型ロケット13号機による微小重力下での材料製造実験に参画し、Al-30mass%In過偏晶合金の溶解・凝固実験を行った。

本章では、まず地上で急冷凝固および一方向凝固した過偏晶合金の凝固組織を調べ、マトリクス中の$L_2$相の分布挙動に及ぼす組成や冷却速度の影響を明らかにするとともに重力偏析の機構について検討する。　次に微小重力下での過偏晶合金の凝固挙動について述べる。

## 7.2 過偏晶アルミニウム合金の凝固と重力偏析挙動

### 7.2.1 目 的

過偏晶組成のAl-10 mass% Pb合金およびAl-3.4、10、20、30 mass% Bi合金を均一液相温度から黒鉛製あるいは純銅製の鋳型に鋳造することにより急冷凝固させ、Alマトリクスへの第二相粒子の分散状態が冷却速度ならびに合金組成によってどのように変化するか調べる。 次にAl-3.4、10、20 mass% Bi合金をチル鋳造法により急速一方向凝固させ、二液相分離によって生成するBi富の$L_2$相の分布挙動ならびに偏晶凝固によって固相の晶出と同時に分離生成する$L_2$相の分布挙動を調べて過偏晶合金の凝固における重力偏析の生成機構および重力偏析を低減するための凝固条件について検討する。

### 7.2.2 実 験 方 法

#### 7.2.2.1 合金の溶製

純度99.99 mass% Al、99.9 mass% Pbおよび99.9 mass% Biを用いてAl-10 mass% Pb、Al-3.4、10、20および30 mass% Bi合金を溶製した。 均一な合金融液を得るためにPbあるいはBiの細片を所定の組成のmiscibility gap温度より100～150K高温に加熱保持した純アルミニウム融液中に少量ずつアルゴンガスバブリングを行いながら添加した。
添加終了後ガスバブリングを継続しながら1.8～5.4 ks保持し、合金融液重量の約1%のヘキサクロルエタン$CCl_3 \cdot CCl_3$で脱ガスを行った。

### 7.2.2.2　急冷凝固

20～50gの各組成の合金融液をFig. 7.2 (a)~(c)に示す各々熱抽出速度の異なる黒鉛製鋳型、純銅製金型、水冷ジャケット付純銅製板状金型に各組成のmiscibility gap温度より100Kの高温から鋳造し、種々の冷却速度で急冷凝固させた。　溶湯の温度変化は鋳型中心で、鋳型空間の底面より15mmの位置に設置したクロメル・アルメル熱電対により測定し、二液相分離温度範囲通過時の平均冷却速度 $V_{L_1+L_2}$ を求めた。得られた試料を長手方向、中央断面で切断し、マクロおよびミクロ組織観察を行った。

### 7.2.2.3　一方向凝固

Al-3.4、10、20 mass% Bi各合金融液150gをmiscibility gap温度より100～150K高温からFig. 3.1 (a)に示す一方向凝固装置内で773Kに加熱保持された高さ100mm、内径25mmの断熱性鋳型に鋳込んだ。溶湯は鋳型底面の純銅製チル板による優先的な熱抽出により下から上へ一方向凝固した。　断熱性鋳型の鋳型空間には10あるいは20mm間隔で5～6対のクロメル・アルメル熱電対を設置しており、各熱電対位置での

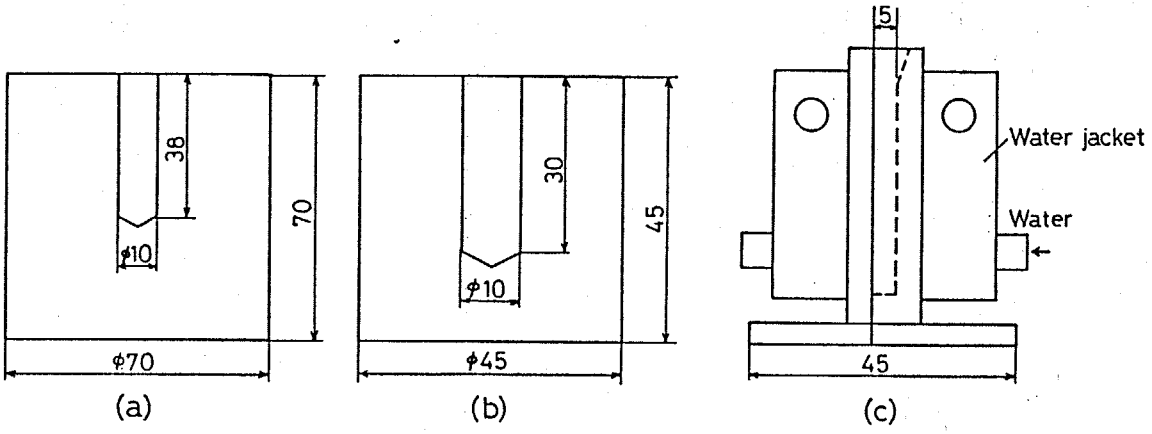



Fig. 7.2 Molds for rapid cooling. (a) Cylindrical graphite mold. (b) Cylindrical copper mold. (c) Plate-like copper mold equipped with water jackets.

温度変化を多ペン式自動記録計を用いて記録した。 得られた冷却曲線より二液相分離温度範囲通過時の平均冷却速度 $V_{L_1+L_2}$、偏晶温度通過時すなわち偏晶凝固開始時の冷却速度 $V_M$、凝固界面の液相側の温度勾配G、偏晶凝固界面の移動速度すなわち凝固速度Rを求めた。 miscibility gap 温度ならびに二液相分離温度範囲は Al-10mass%Bi 合金ではそれぞれ 1070K, 140Kであり、Al-20mass%Bi合金ではそれぞれ 1233K、303Kである。

7.2.2.4 組織観察

得られた試料を中央部縦断面で切断し、マクロおよびミクロ組織観察に供した。 マクロ腐食には濃NaOH水溶液を使用した。 ミクロ組織は腐食を施さずに光学顕微鏡およびSEMで観察を行った。

Alマトリクス中に占めるPb相およびBi相の面積率および粒子径は、主として光学顕微鏡を用い、50～600倍の測定上適当と思われる倍率で組織を拡大し、測定した。 径が3~4μm以下の細かい粒子が分散した試料に関してはSEMを用い、組織を100～5000倍に拡大して測定した。 いずれの場合においても測定視野数は5視野以上とした。 100μm以上の粒子径をもつ粗大な第二相が分散した組織に関しては、万能投影機を用いて20倍または50倍に拡大し、組織観察面全視野について測定を行った。

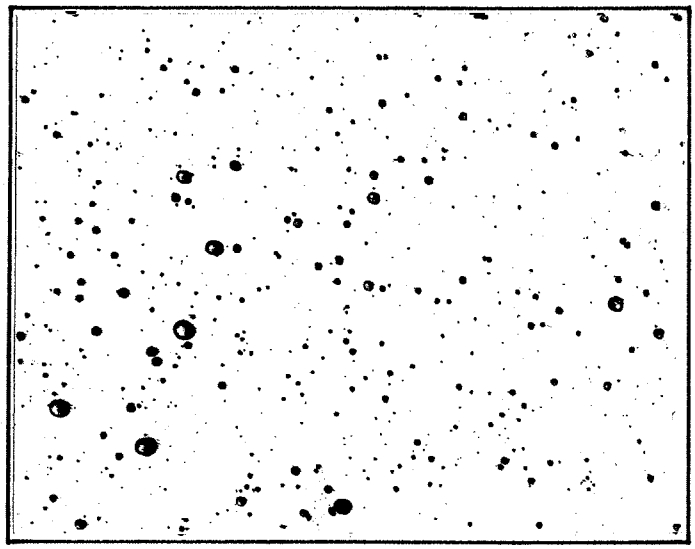
## 7.2.3　結果および考察

### 7.2.3.1　過偏晶 Al-Pb および Al-Bi 合金の急冷凝固組織

(i)　過偏晶 Al-10 mass% Pb 合金

Al-10 mass% Pb 合金を 1050 K から Fig. 7.2 (a) の黒鉛製鋳型に鋳造し、約 150 K/s の冷却速度で急冷した試料約 20 g を得た。　得られた試料の組織中にはマクロ的に観察されるような粗大な Pb 相粒子は存在せず、Fig. 7.3 に示すように Al マトリクス中に平均粒子径 6.7 μm の Pb 相粒子が分散した組織が得られた。

同じ合金を Fig. 7.2 (b) の純銅製金型に鋳造した場合には冷却速度が約 250 K/s で、さらに急冷されているため Fig. 7.4 に示すように Pb 相粒子の分散は一層微細になり、最大粒子径が 15 μm、平均粒子径は 3.6 μm であった。




(ii)　過偏晶 Al-Bi 合金

Al-10 mass% Bi 合金の場合も純銅製金型に鋳造することにより Bi 相粒子の均一分散組織は得られたが、Bi 組成が 20、30 mass% と増加すると Al マトリクス中に粗大な Bi 相が観察され、かつ重力偏析が認められ

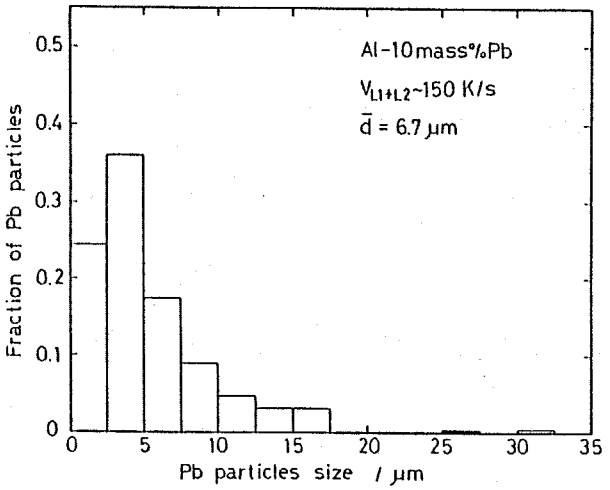



Fig. 7.3　Microstructure and size distribution of Pb particles in rapidly solidified Al-10 mass% Pb alloys.

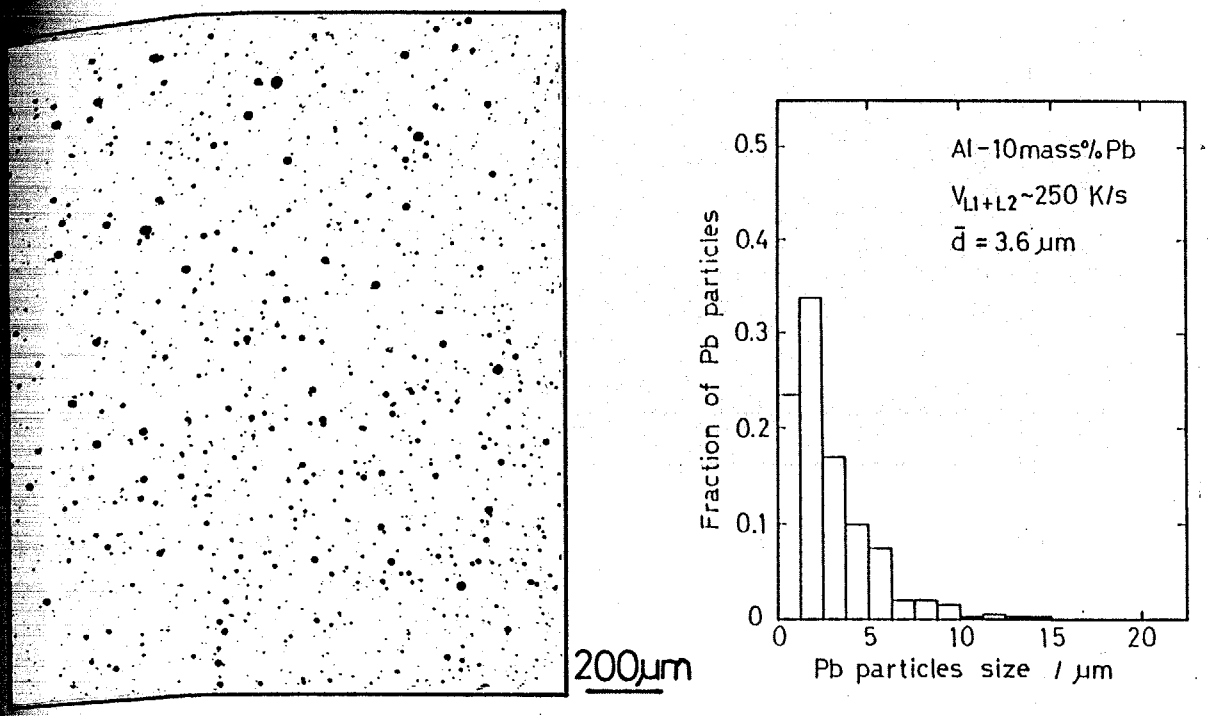
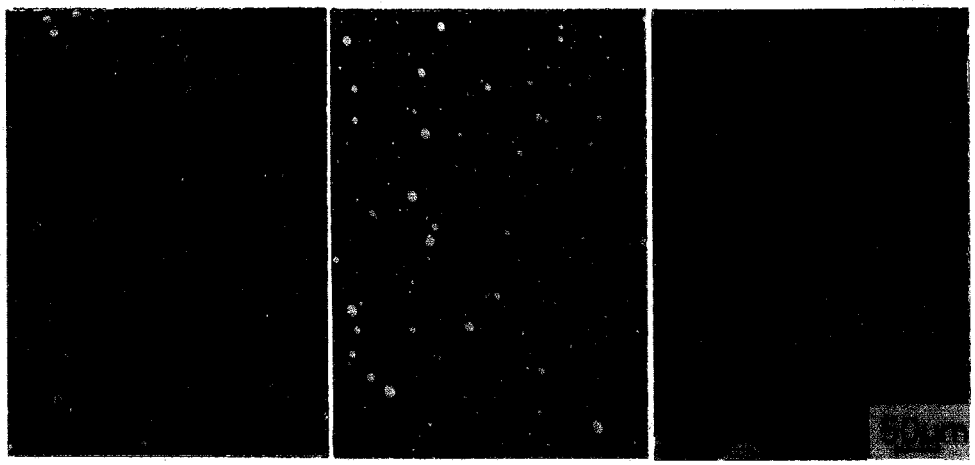



Fig. 7.4 Microstructure and size distribution of Pb particles in rapidly solidified Al-10 mass% Pb alloys.

く。これは組成の増加に伴いBi相体積率が増加するだけではなく、Bi組成が増加するに従って二液相分離温度範囲が広がり、miscibility gap の温度が上昇するため溶解ならびに鋳込み温度（miscibility gap 温度より100～150 K高温）が必然的に高くなり、その結果、同じ熱抽出能をもつ金型に鋳造しても高組成合金ほど $V_{L_1+L_2}$ が実質的に低下するためであると考えられる。そこでFig. 7.2 (c)に示した水冷ジャケット付板状銅金型を用い、約$10^3$ K/sの冷却速度でAl-10、20、30 mass% Bi各合金の急冷凝固を行った。Figure 7.5にそれらの組織のBEI像を示す。黒色のマトリクスがAl相、白色の分散粒子がBi相である。Al-10 mass% Biおよび Al-20 mass% Bi合金では、1μm径以下の微細なBi相粒子がAlマトリクス全体に均一分散し、さらにその中に5μm前後の比較的径の大きな粒子が分布したBi相粒子の均一微細分散組織が得られたが、30 mass% Bi組成では50～200μmの径をもつ粗大なBi相が組織中に偏在するようになった。Al-30 mass% Bi合金およびより高組成の過偏晶合金



Al-10mass% Bi　　Al-20mass% Bi　　Al-30mass% Bi

Fig. 7.5 Microstructures of hypermonotectic Al-Bi alloys solidified rapidly. BEI.

においてBi相粒子の均一微細な分散組織を得るにはさらに大きな冷却速度が必要である。

### 7.2.3.2 一方向凝固した過偏晶Al-Bi合金におけるBi相の分布挙動

Al-3.4、10、20 mass% Bi合金各試料のチル鋳造一方向凝固における凝固の進行に伴う二液相分離領域内の平均冷却速度 $V_{L_1+L_2}$、偏晶凝固開始時の冷却速度 $V_M$、偏晶凝固界面の移動速度すなわち凝固速度R、凝固界面の液相側の温度勾配Gの変化をFig. 7.6に示す。いずれの値もチルに接触している試料下端で最大値を示し、試料上方に向かうにつれて指数関数的に減少する。Al-20 mass% Bi (1)の試料においてこれらの凝固パラメータは最大値を示しており、最も急速に一方向凝固が進行している。偏晶組成のAl-3.4 mass% Bi合金は他の試料に比べ $V_M$ が小さく、またその変化も小さかった。

得られた試料のマクロ組織をFig. 7.7に示す。Al-3.4 mass% Bi合金では柱状晶から成るAlマトリクス相のみが観察され、Bi相は見られな

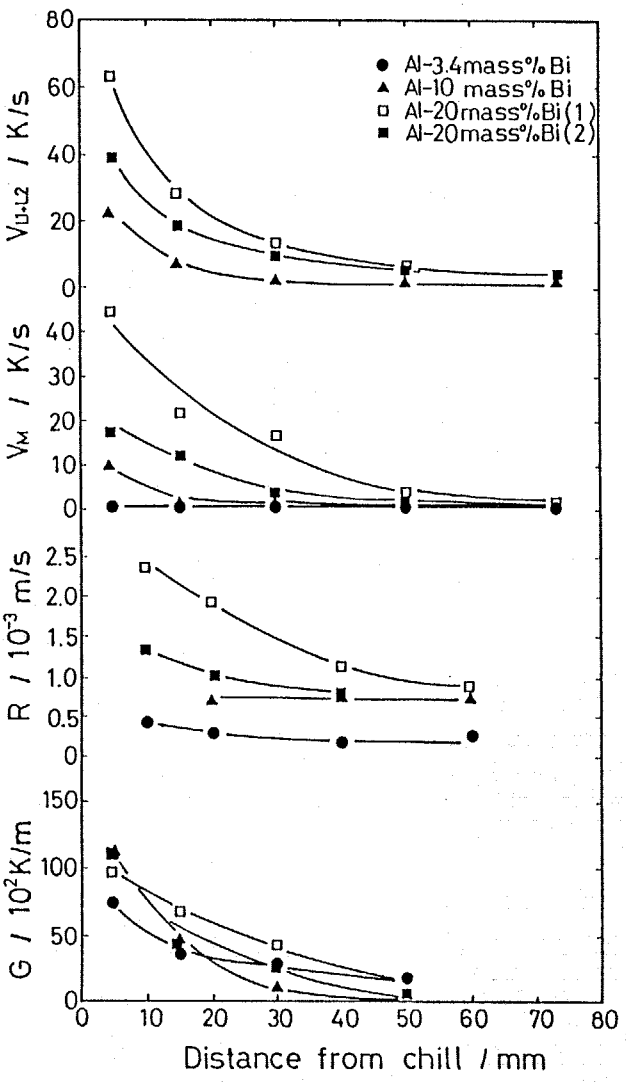



Fig. 7.6 Growth conditions in unidirectional solidification of monotectic and hypermonotectic Al-Bi alloys.

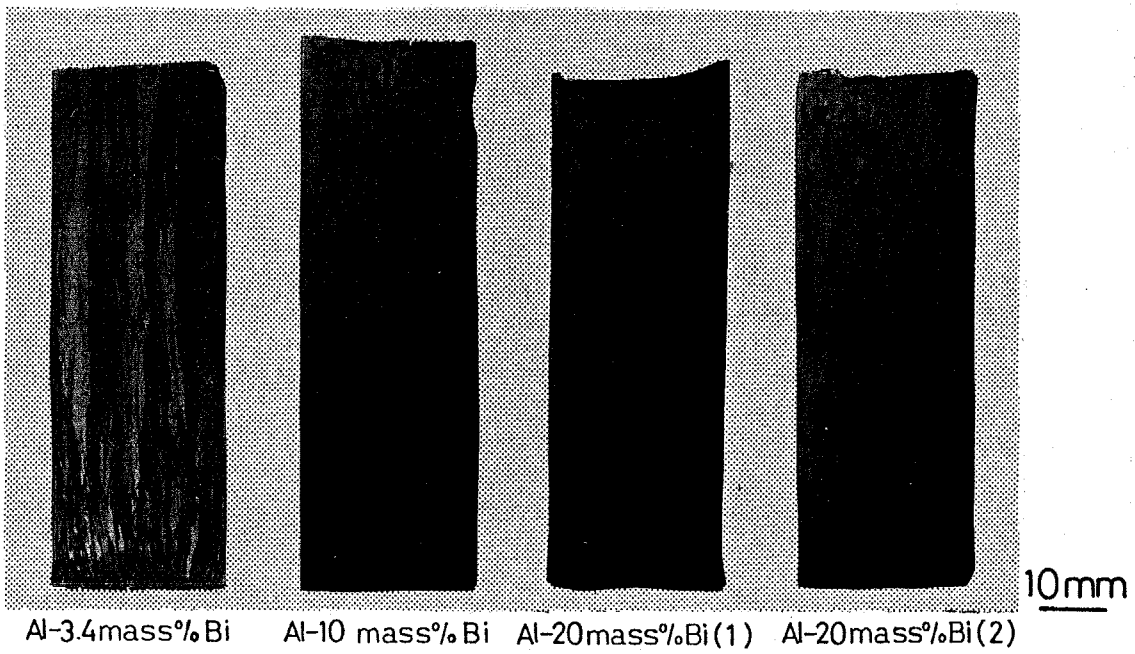



Fig. 7.7 Macrostructures of monotectic and hypermonotectic Al-Bi alloys solidified unidirectionally.

い。これは偏晶凝固によって分離生成するBi相($L_2$相)が極めて微細なためである。Al-10mass%Bi合金では試料底面から高さ約20mmまでの位置で粒状Bi相の分散が観察されるが、それよりも上部ではマクロ的には観察できない。Al-20mass%Bi合金の場合には著しい重力偏析が認められる。Al-20mass%Bi(1)、Al-20mass%Bi(2)のいずれの場合も塊状の粗大なBi相が試料下部に集積しており、(1)に比べてややゆるやかに凝固が進行した(2)の試料の底部にはBi相の沈殿層も観察される。

Al-3.4mass%Bi合金の試料各位置におけるミクロ組織のBEI像と各々の位置でのBi相の粒子径分布をFig. 7.8に示す。黒色のマトリクスがAl相、白色の粒子がBi相である。偏晶組成のこの合金では重力偏析は観察されず、偏晶凝固により生成するBi富の$L_2$相粒子は冷却速度の大きなチル近傍で特に微細である。試料全体にわたって3μm以上の径をもつ粒子は観察されず、平均粒子径は約1μmである。

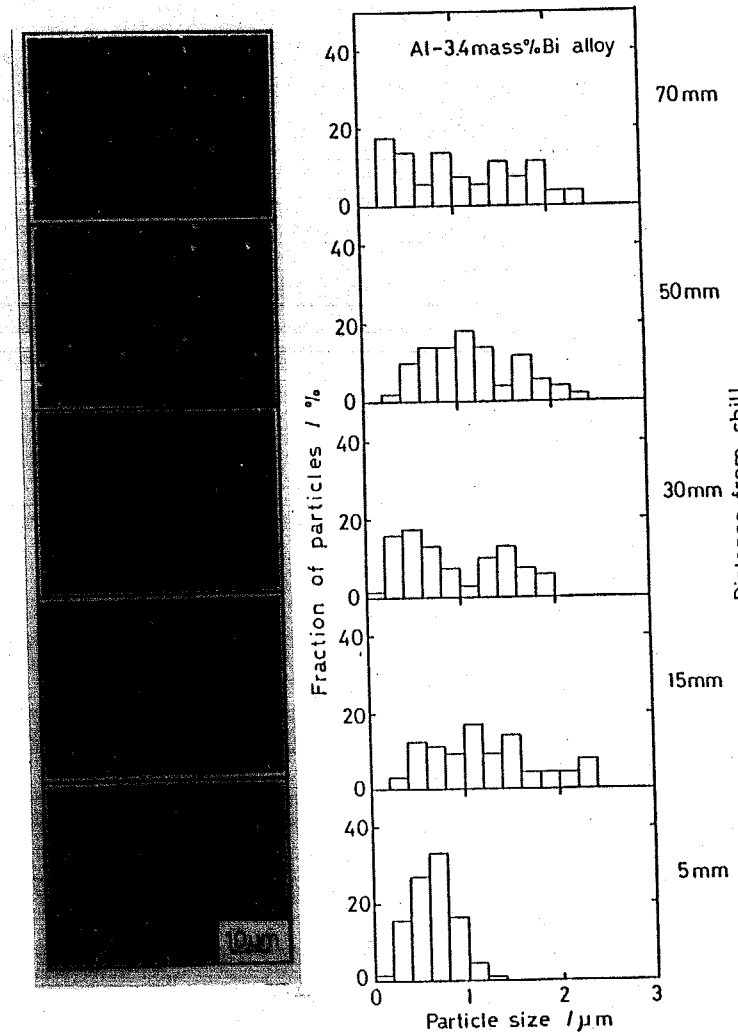



Fig. 7.8 Microstructures and size distribution of Bi particles in Al-3.4 mass% Bi alloys solidified unidirectionally. BEI.

Al-10mass%BiおよびAl-20mass%Bi合金のミクロ組織をFig. 7.9に示す。チルに近い位置ほど粗大な

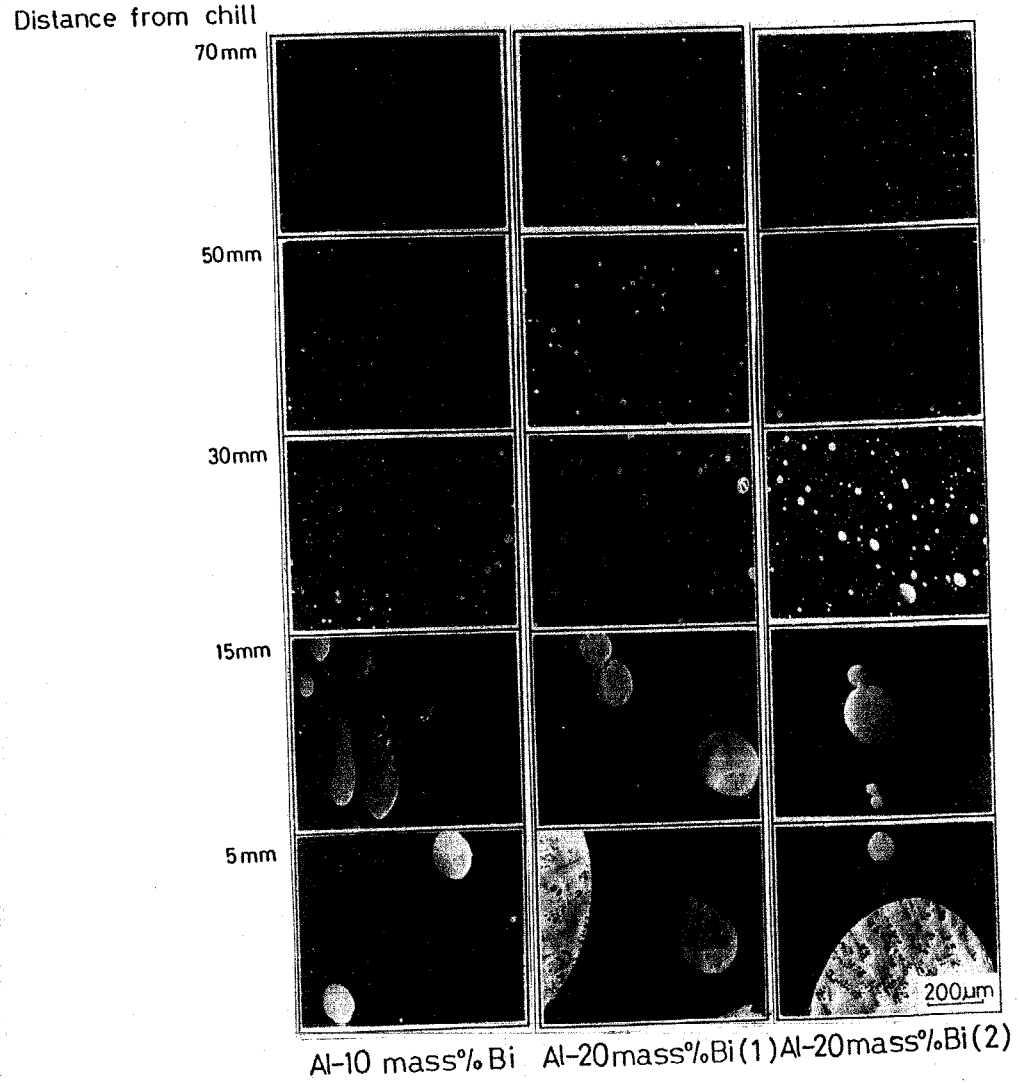



Fig. 7.9 Microstructures of hypermonotectic Al-Bi alloys in unidirectional solidification. BEI.

Bi相が存在し、またBi相粒子同士の合体と粗大化の様子が観察される。Al-20mass% Bi合金においてチルより5mmの位置の粗大なBi相中にはBi富の$L_2$相より晶出したデンドライト状のAl相が認められる。チル面から30mm以上では粒子径が約50μm以下となり、上部ほど粒子径は小さくまたその数も著しく減少している。またこれらの試料のAlマトリクスをさらに高倍率でSEM観察した結果、Fig. 7.8で示した組織と同様の微細なBi相粒子がマトリクス全体に分散していることが明らかになった。このように過偏晶組成合金のミクロ組織は二液相分離によって生成したBi相(Bi富の$L_2$相)と偏晶凝固によって生成したBi相(Bi富の$L_2$相)との混在組織であるが、

両着の大きさと分布挙動は極めて異なっている。 Figure 7.8 に示したように偏晶凝固により生成するBi相はその分布が試料全体にわたって均一で，粒子径は本実験の小さな冷却速度においても3μmを超えていない。

Figure 7.6 に示したように、Al-10 mass% Bi、Al-20 mass% Bi 両合金の $V_M$ および R は Al-3.4 mass% Bi 合金の $V_M$ および R より相対的に大きい。 従って、これら過偏晶合金における偏晶凝固により生成したBi相は3μm以下の粒子径をもつことが予想される。 Al-10 mass% Bi および Al-20 mass% Bi 合金における3μm以下の径をもつBi相粒子の粒子径分布ならびに3μm以上の径をもつBi相粒子の粒子径分布を Fig. 7.10 ～ Fig. 7.12 に示す。

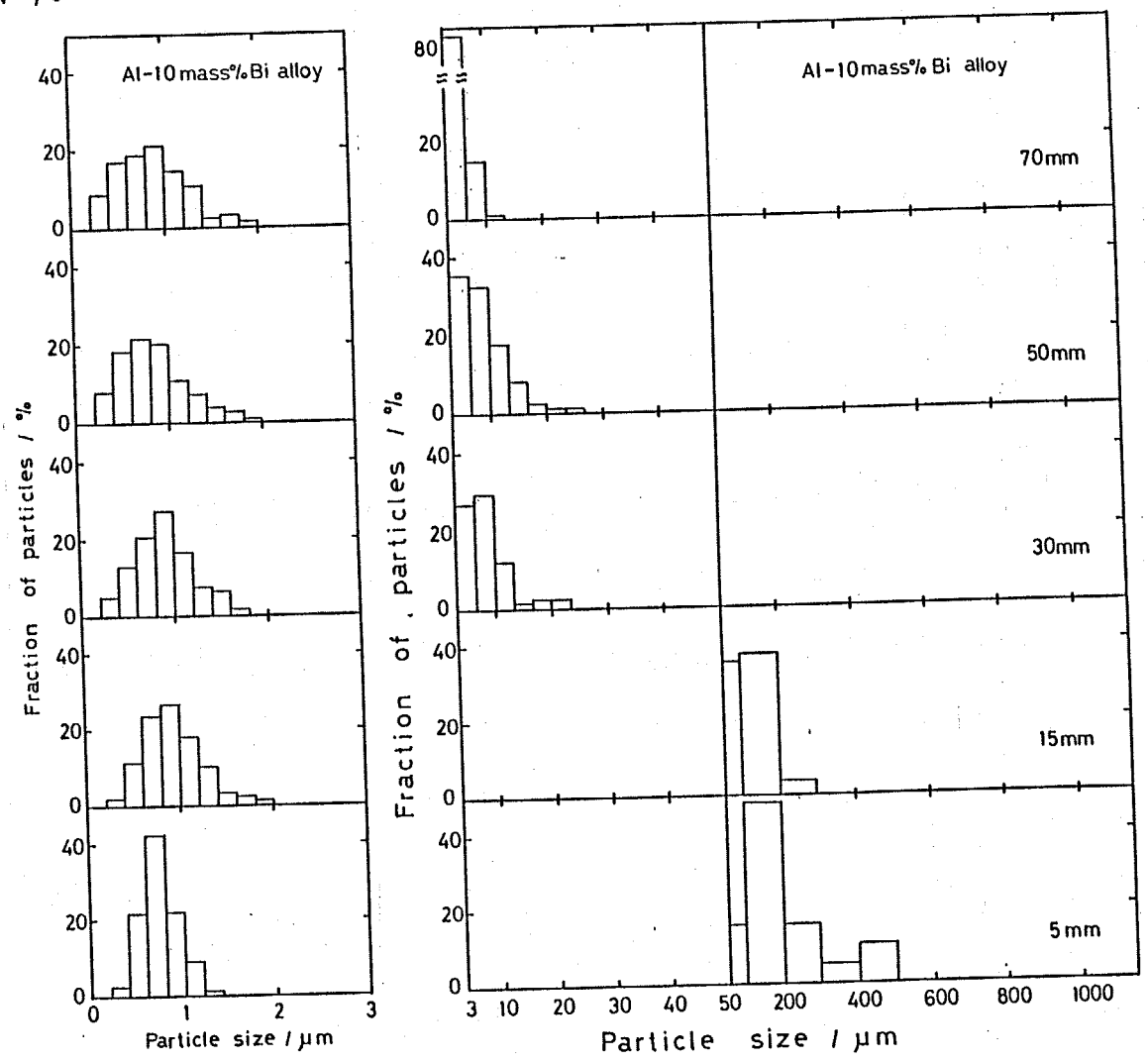



Fig. 7.10 Size distribution of Bi particles in Al-10 mass% Bi alloy solidified unidirectionally.

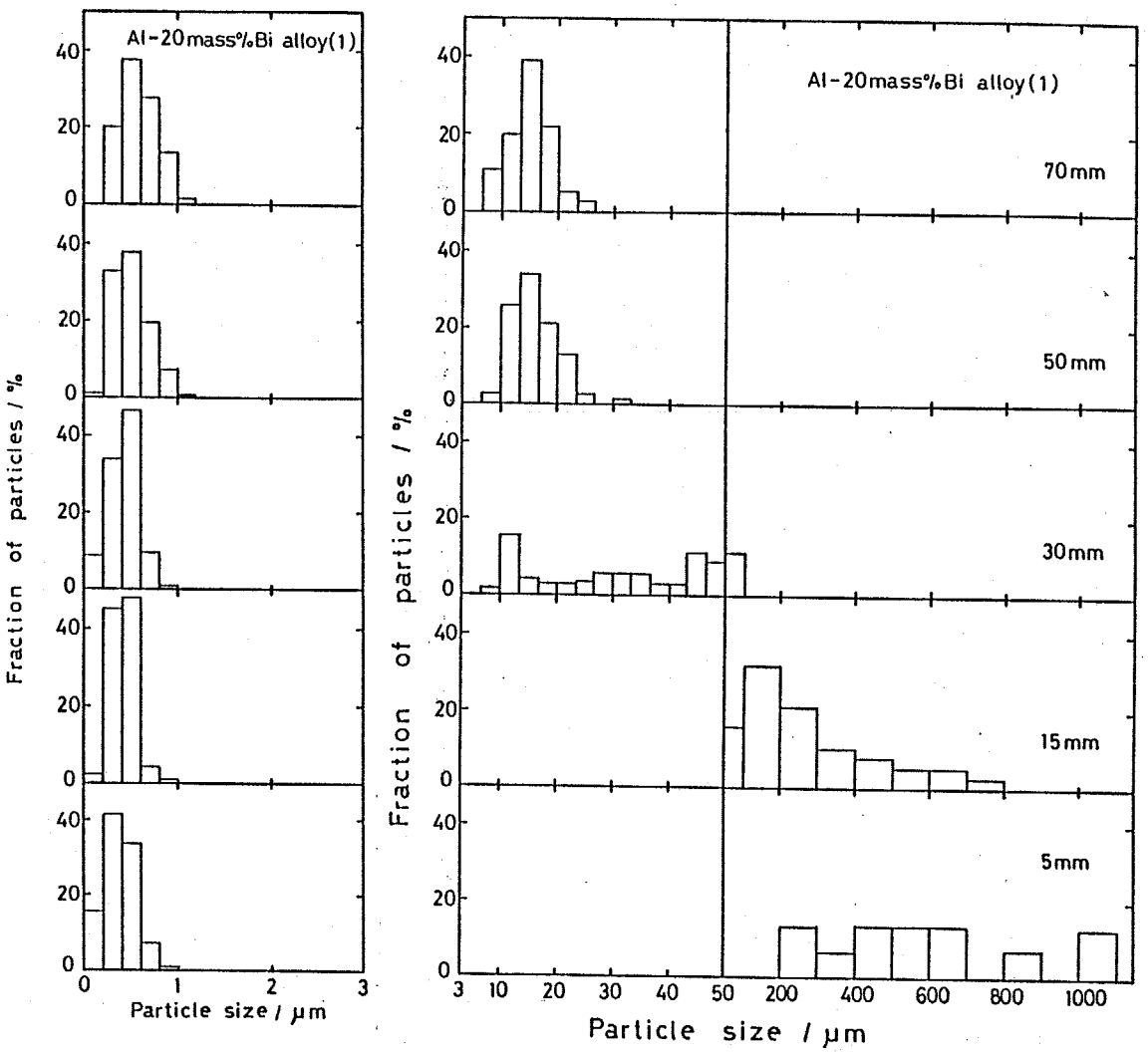



Fig. 7.11 Size distribution of Bi particles in Al-20 mass% Bi alloy (1) solidified unidirectionally.

3μm 径以下の Bi 相粒子の分布は試料全体にわたってほぼ均一である。一方、3μm 径以上の Bi 相粒子においては チルから 30 mm 以上の試料上部では主として 10～20μm 程度の径をもつ Bi 相粒子が分散しているが、試料下部には径が数百μm～1000 μm にも達する粗大な Bi 相が存在している。3μm 径以下の Bi 相の平均粒子径は Fig. 7.13 に示すように同一試料においてはチルに近いほど、また Al-20mass% Bi (1)、Al-20mass% Bi (2)、Al-10 mass% Bi の順で小さくなり、VM が大きいほど分散が細かくなる。

Figure 7.14 は試料各位置における Bi 相の面積率をチルからの距離に対してプロットしたものである。図中の (a), (b), (c) は各々 3.4、10、

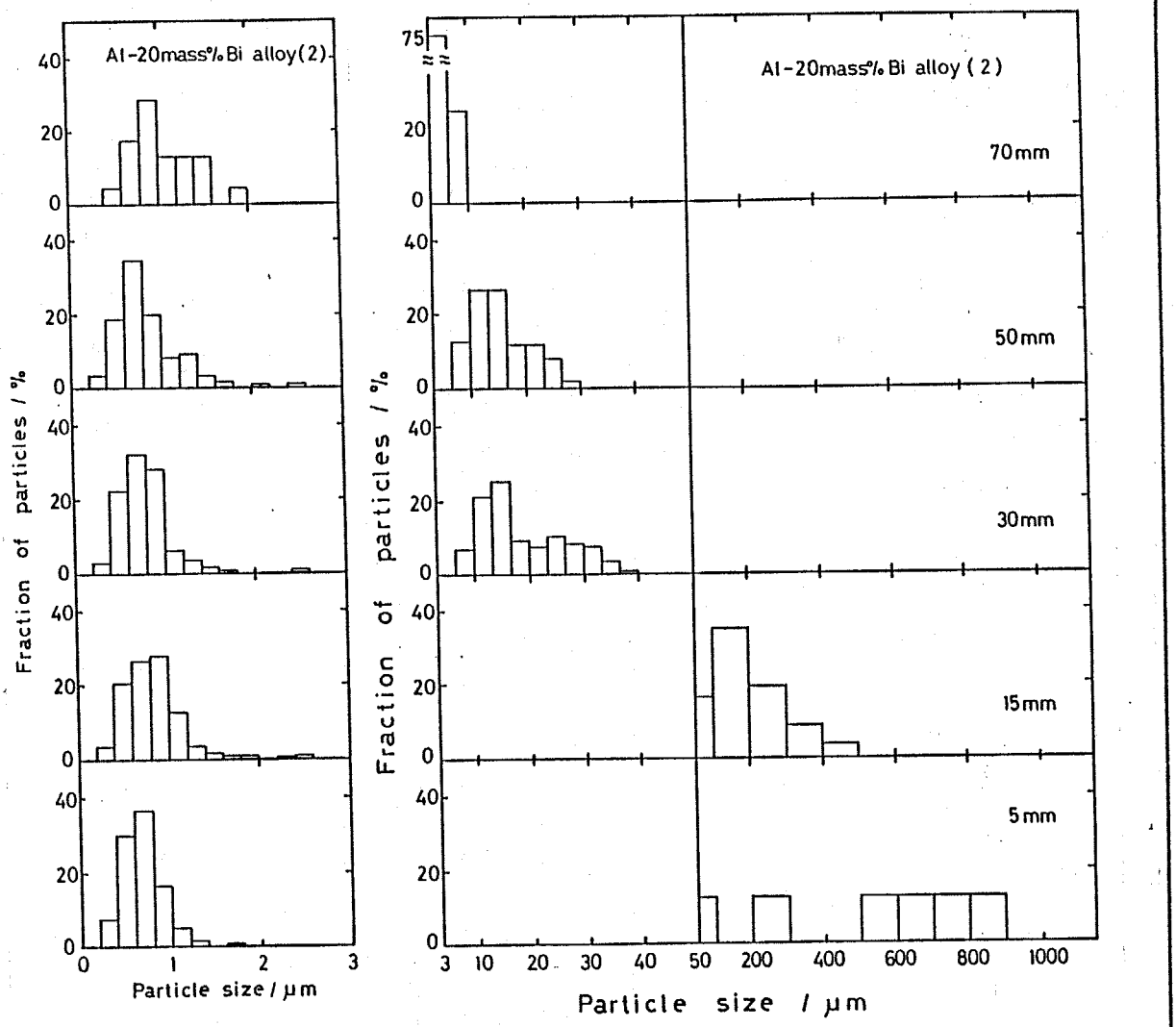



Fig. 7.12 Size distribution of Bi particles in Al-20 mass% Bi alloy (2) solidified unidirectionally.

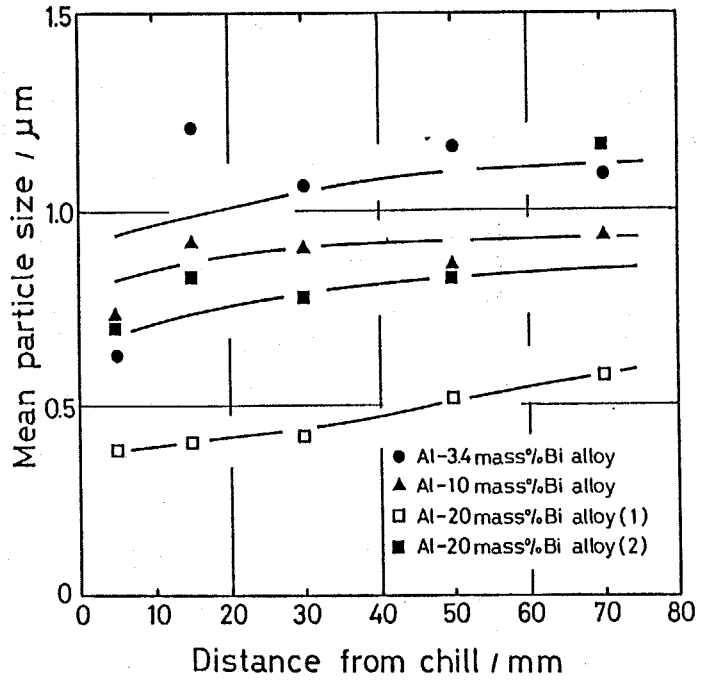



Fig. 7.13 Change in mean particle size of small Bi particles with distance from chill in unidirectionally solidified monotectic and hypermonotectic Al-Bi alloys.

20mass% Bi 組成を Al マトリクス中の Bi 相の面積率に換算した値である。Bi 組成が高いほど、また同じ組成では冷却が相対的にゆるやかであった Al-20mass% Bi (2) の試料の方が重力偏析が著しいことがわかる。

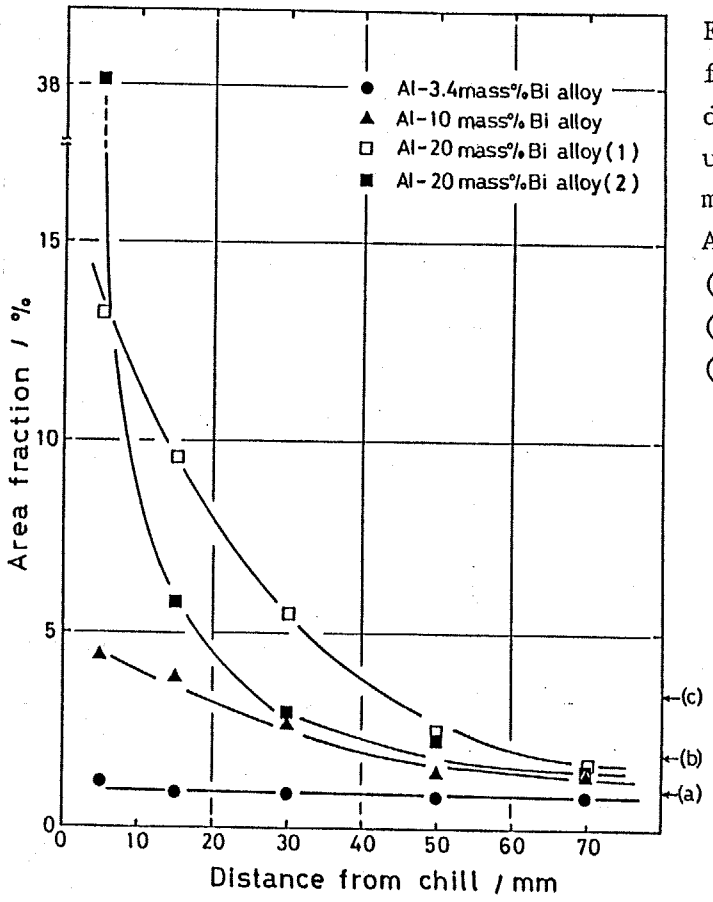



Fig. 7.14 Change in area fraction of Bi phase with distance from chill in unidirectionally solidified monotectic and hypermonotectic Al-Bi alloys.
(a) Al-3.4 mass% Bi.
(b) Al-10 mass% Bi.
(c) Al-20 mass% Bi.

### 7.2.3.3 $L_2$ 相の粗大化と重力偏析

Bi 相の粗大化と重力偏析はどのようにして起こるのであろうか。均一液相温度から冷却された過偏晶組成の合金融液が miscibility gap 温度に達すると二液相分離が起こる。$L_2$ 相の形成、分離は通常の析出現象と同様に核生成と成長によって起こると考えられる。液相バルク中で Bi 富な $L_2$ 相の核生成が起こるとすると $L_2$ 相は球状に成長するであろう。$L_2$ 相の成長挙動に影響を及ぼす因子としては、

① 個々の液相粒子の拡散支配の成長

② オストワルド成長による粗大化

③ $L_2$相同士の衝突と合体による粗大化

④ ストークスマイグレーション

などが考えられる。 これらのうち本実験においては、合金融液が二液相分離温度範囲にあるのは極めて短時間であるから、個々の$L_2$相の拡散成長やオストワルド成長は$L_2$相の粗大化に顕著な影響は及ぼさない。 一方、溶湯内には流動が生じており、また$L_2$相同士の衝突が実際にミクロ組織中に観察されることから、$L_2$相の粗大化は主として$L_2$相同士の衝突と合体に起因すると考えられる。

$L_2$相同士の衝突と合体の挙動をFig. 7.15[49]に示すようにmiscibility gapを有する透明なサクシノニトリル－水系（$C_4H_4N_2$-$H_2O$）を一方向凝固し、その冷却過程を直接観察して調べた。 $C_4H_4N_2$-15mass% $H_2O$水溶液を温度勾配をつけた透明石英管中で下方から上方へ一方向凝固させると、試料下部の低温度域から試料上部の高温度域にわたって固相の$C_4H_4N_2$＋固相の$H_2O$、固相の$C_4H_4N_2$＋$H_2O$富な$L_2$相、$C_4H_4N_2$富な$L_1$相＋$H_2O$富な$L_2$相および均一液相の各領域が観察できる。 一方向凝固の進行に伴い均一液相がmiscibility gap温度に達すると均一液相から$H_2O$富な$L_2$相が細かい粒状の液滴となって分離生成した。 これら微細な$L_2$相粒子は隣接する$L_2$相粒子と接し、合体してFig. 7.16に示すように時間の経過とともにその径を増してゆくのが観察された。 そして最終的には当初二液相分離領域に微細に分散していた$L_2$相粒子は著しく粗大化し、凝固界面近傍に凝集した。 $H_2O$の組成が増すほどこの傾向は著しくなり、これは分離生成する$L_2$相の体積率の増加に伴う$L_2$相粒子同士の衝突頻度の増加によるものと考えられる。

サクシノニトリルと水では分離生成する$L_1$相と$L_2$相の密度差がほとんど

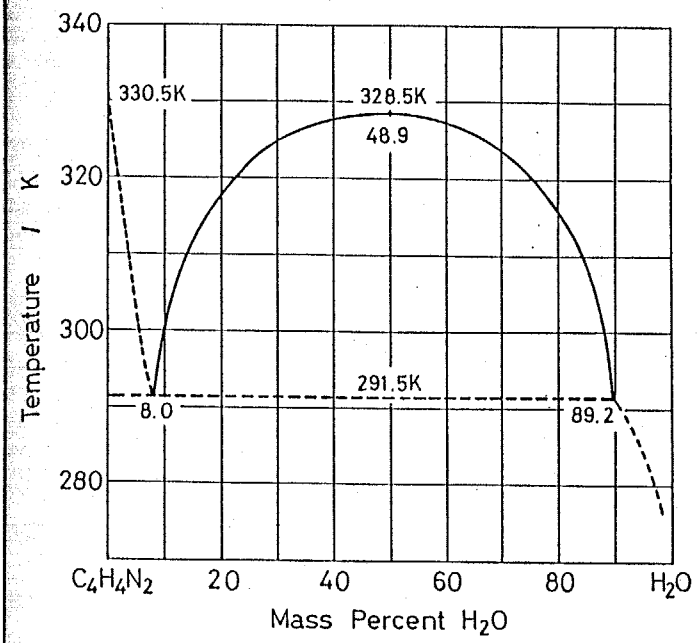
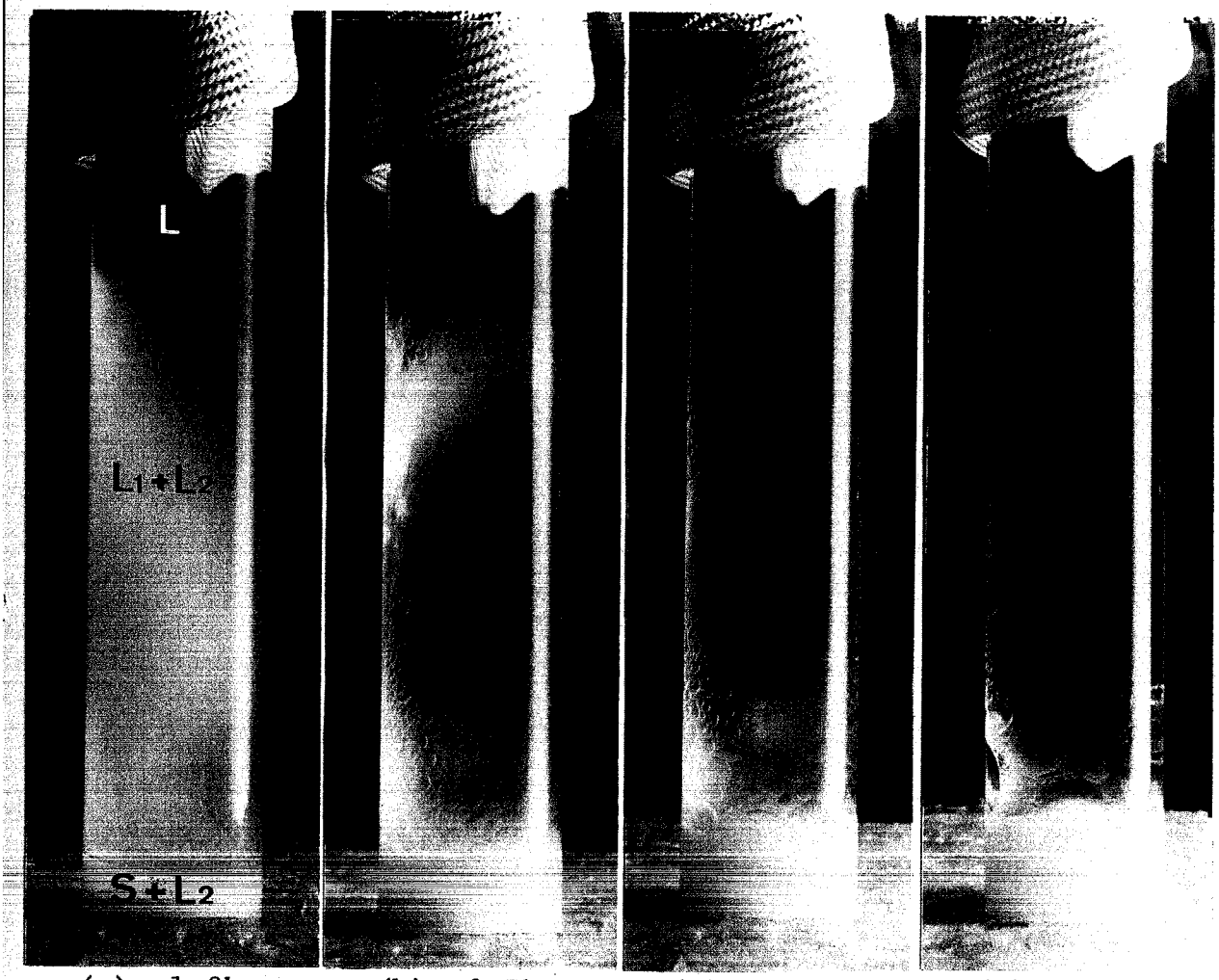



Fig. 7.15 $C_4H_4N_2$-$H_2O$ phase diagram.[49]




(a) 1.8ks (b) 2.7ks (c) 3.6ks (d) 7.2ks

Fig. 7.16 Aggregating behaviour of $L_2$ liquid droplets separated at miscibility gap temperature in unidirectional solidification of $C_4H_4N_2$-$H_2O$ system.

零に等しいが、Al-Bi合金においては両者の密度差は大きい。　この密度差はストークスマイグレーションを引起こす。　ストークスマイグレーションは次式で表わされる。[50]　すなわちAl富なL₁相中をBi富なL₂相粒子が沈降する速度Vは、

$$V = 2g(\rho_{L_2} - \rho_{L_1})r^2 / 9\eta$$

ここでrはL₂相粒子の半径、gは重力加速度、$\rho_{L_2}$、$\rho_{L_1}$は各々L₂相、L₁相の密度、ηはL₁相の粘性係数である。　今、$\rho_{L_2} = 9.1\,g/cm^3$、$\rho_{L_1} = 3.2\,g/cm^3$、$\eta = 2.7\,cp$[51]として沈降速度を計算すると$r = 10\mu m$では$V = 4.8 \times 10^{-4}\,m/s$、$r = 50\mu m$では$V = 12 \times 10^{-3}\,m/s$、$r = 100\mu m$では$V = 48 \times 10^{-3}\,m/s$となり、L₂相の沈降速度はかなり大きい。

過偏晶合金の凝固過程において実際にストークスマイグレーションが起こっていることは冷却曲線にも現われている。　Al-3.4, 10, 20 mass% Bi各合金の一方向凝固に際して得られた冷却曲線をFig. 7.17 (a)~(c)に示す。(b)および(c)に示すように過偏晶組成のAl-10 mass% Biおよび Al-20 mass% Bi合金では、Tgで示すmiscibility

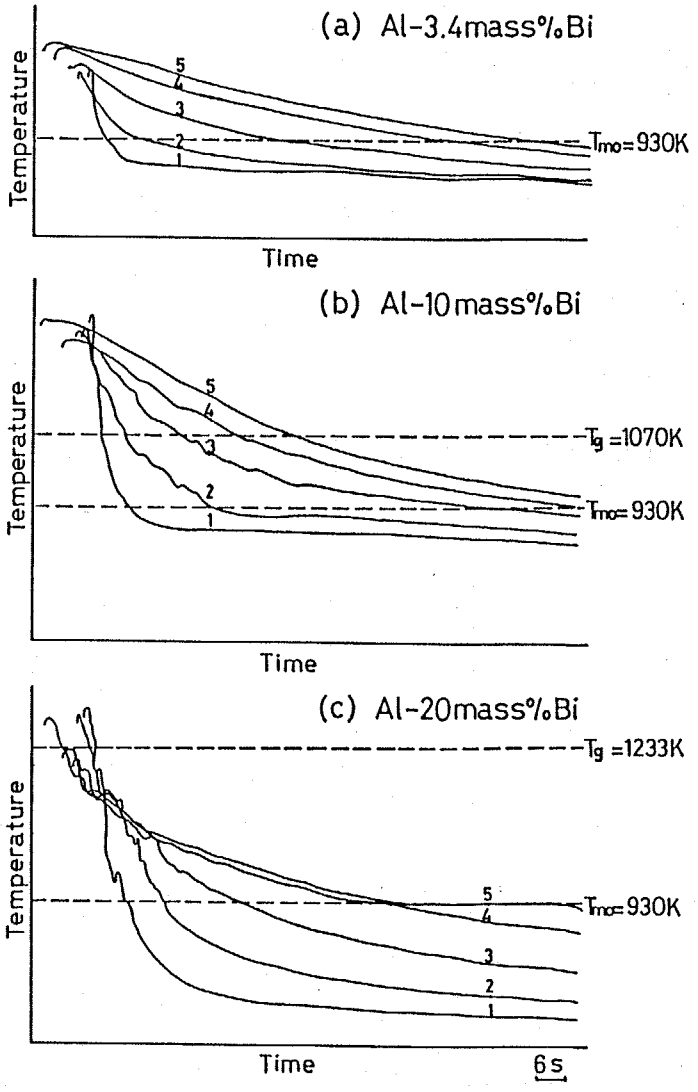



Fig. 7.17 Cooling curves of unidirectional solidification in monotectic and hypermonotectic Al-Bi alloys.

No. 1　5 mm from chill.　　No. 4　50 mm from chill.
No. 2　15 mm from chill.　　No. 5　70 mm from chill.
No. 3　30 mm from chill.

gap温度から$T_{mo}$の偏晶温度まで温度が低下する間冷却曲線がゆらぎ、試料各位置の温度が終始変動している。　このゆらぎは試料下部ほど、またBi組成が高い合金の冷却曲線ほど著しい。　これは偏晶凝固に先立ちmiscibility gapで分離生成したBi富の$L_2$相が主として相互の衝突と合体によりその径を増し、ストークスマイグレーションを起こす結果、試料上部で分離生成した高温の$L_2$相粒子が$L_1$相中を沈降し、より低温の試料下部の温度が一時的に上昇するためであると考えられる。　従ってFig. 7.17 (a)に示すように偏晶組成合金の冷却曲線にはこのようなゆらぎは認められなかった。

過偏晶合金の一方向凝固の進行過程においては、Fig. 7.18に示すように、高温側から均一液相、$L_1$相＋$L_2$相、固相＋$L_2$相の各領域ができる。　急速に一方向凝固される場合には偏晶凝固によって分離生成する$L_2$相は微細な粒状で固相マトリクス中に均一かつランダムに分散するが、一方、偏晶凝固に先立ち二液相分離によって生成する$L_2$相は、二液相分離温度範囲において粗大化し、粗大化した$L_2$相粒子が溶湯中を沈降して著しい重力偏析を引起こす。重力偏析の程度は合金組成が一定の場合、二液相分離温度範囲通過時の平均冷却速度$V_{L_1+L_2}$、凝固界面前方の液相側の温度勾配Gおよび偏晶凝固界面の移動速度Rの相対的な大きさに依存する。すなわち$V_{L_1+L_2}$はmiscibility

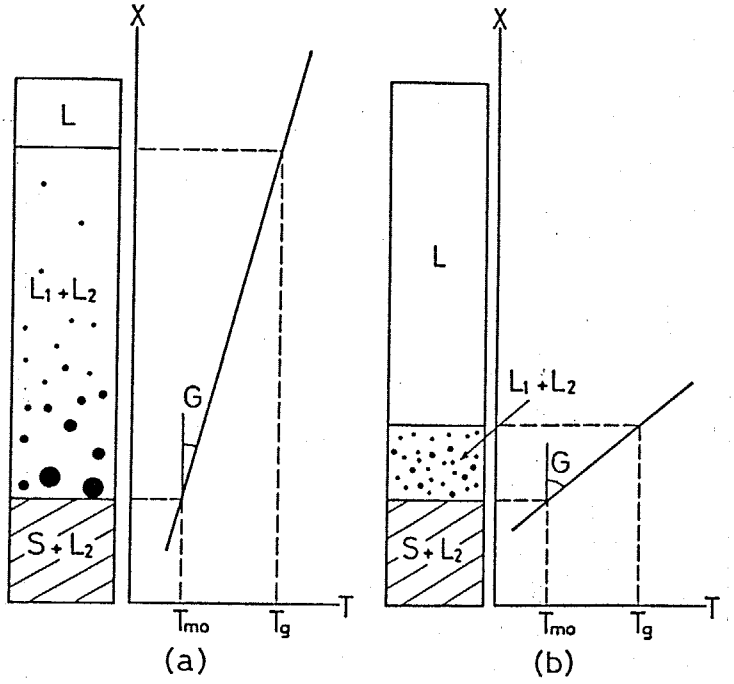



Fig. 7.18 Influence of growth condition on the behaviour of gravity segregation.
(a) Growing at small R and G.
(b) Growing at large R and G.

gapで分離生成する$L_2$相の細かさと分布を決め、$V_{L_1+L_2}$が大きいほど$L_2$相は$L_1$相中に微細に分離生成する。　Gは試料中に占める二液相分離領域の長さを決める。　つまりGが小さいほど二液相分離領域が長くなり、$L_2$相の粗大化と重力偏析が助長される。　またRは$L_2$相を固相マトリクス中に取り込む速度に対応する。　従って重力偏析を防止し、均一微細に第二相粒子が分散した組織をもつ過偏晶合金材料を一方向凝固法によって得るためには、$V_{L_1+L_2}$、G、Rの凝固パラメータの値をできる限り大きくし、$L_2$相粒子を微細に分離生成させて、それらの粗大化が進行しないうちに固相マトリクス中へ取り込むことが必要である。

# 7.3 微小重力下における過偏晶Al-30 mass%In合金の凝固

## 7.3.1 目 的

微小重力環境下でこれまで行われた偏晶合金の溶解・凝固実験をTable 7.1に示す。 NASAのアポロ計画(1971~1973年)以後、宇宙空間における微小重力環境が材料実験に利用されるようになり、偏晶合金に関してもこれまで幾つかの実験が行われてきた。 アポロと同じサターンロケットによるスカイラブ計画においてPb-Zn-Sb合金[40]、アポロとソユーズのドッキング飛行(ASTP)においてZn-Pb合金[41]の溶解・凝固実験が行われた。 宇宙船での材料実験のほかに小型ロケットを利用した宇宙実験も行なわれている。 NASAのSPAR計画においては、材料実験用小型ロケットの飛行中に得られる約5分間の微小重力状態($10^{-4}$~$10^{-5}$ g、gは重力加速度)を利用してAl-In合金の溶解・凝固実験が数多く試みられている[42]~[44]。西ドイツにおいても1977年以来、TEXUS計画と呼ばれる小型ロケットを

Table 7.1 Space experiments on the solidification of monotectic alloys.

| Project | Year | Alloy |
|---|---|---|
| Skylab | 1974 | Pb-Zn-Sb |
| ASTP ( Apollo-Soyuz Test Project ) | 1975 | Zn-Pb |
| SPAR ( Space Processing Applications Rocket ) | 1975<br>1976<br>1979<br>1981 | Al-Pb<br>Al-In ( twice )<br>Al-In<br>Al-In |
| TEXUS ( Technologische Experimente unter Schwerelosingkeit ) | 1977<br><br>1978 | Al-Pb, Al-In<br>Zn-Bi<br>Zn-Bi, Zn-Pb |
| NASDA TT500A rocket | 1983 | Al-In |

利用した材料実験が定期的に行われており、これまで Al-Pb、Al-In、Zn-Bi、Zn-Pb等の偏晶合金の凝固に関する研究が行われた。[45)~(47)] このように偏晶合金の溶解・凝固実験は微小重力環境を利用した宇宙材料実験のテーマとして従来数多く取り上げられ、重力の影響のため地上では製造が困難な偏析の無い、第二相がマトリクスに微細かつ均一に分散した均質な複合組織材料の製造が繰り返し試みられてきた。しかし、現在までのところ期待されたような複合組織材料が得られたという報告はない。

1975年、ASTPにおいて Lancy ら[41]は Zn-44.2 mass% Pb 合金の溶解・凝固実験を行った。まず地上において所定の組成の Zn と Pb を配合し、Fig. 6.14 に示す miscibility gap 温度より高温の 1123K に 600s 加熱保持して合金を溶製した。得られた合金融液をるつぼ内でそのまま放冷することにより Fig. 7.19 (a) に示すような下部に密度の大きな Pb 相、上部に Zn 相が存在する上下2層に分かれた組織をもつ一体の試料を作製した。これを供試合金とし、Pb 相を上にして黒鉛るつぼに挿入し、宇宙船の電気炉内に設置した。宇宙空間の微小重力のもと、miscibility gap 温度の 40K 高温で 5.4ks 加熱保持することにより合金融液の均

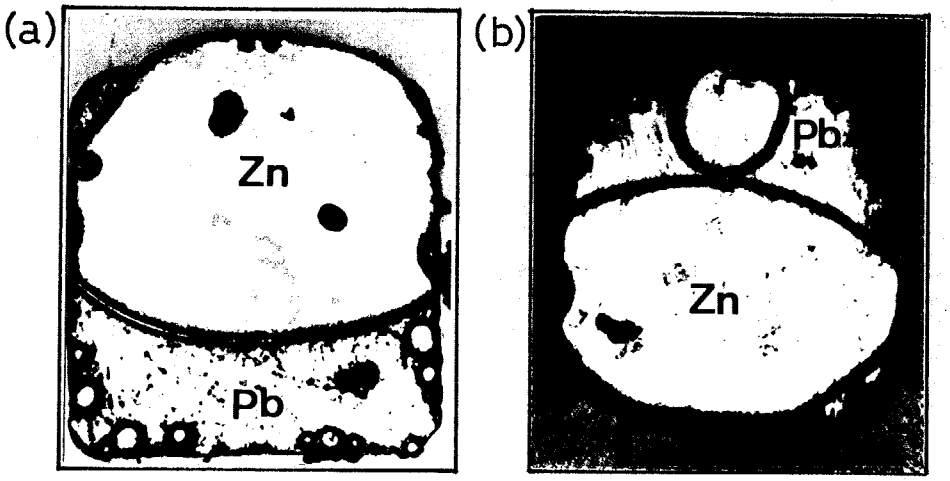
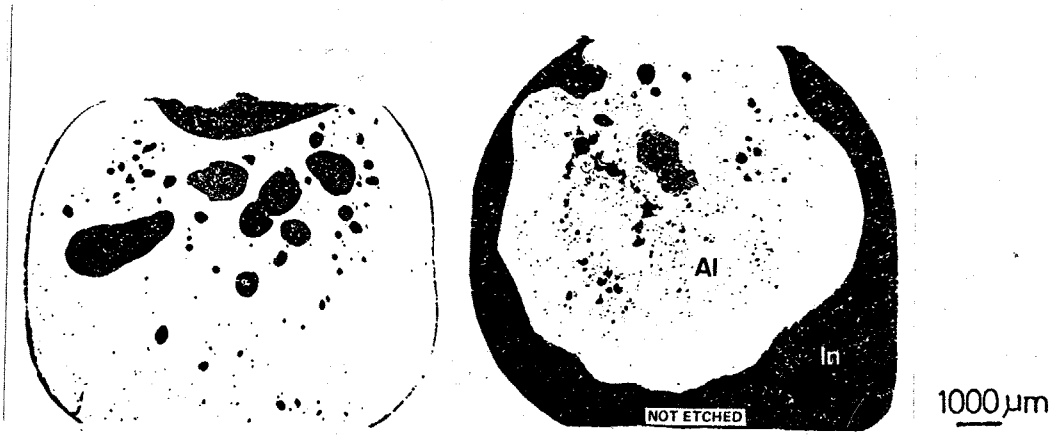



Fig. 7.19 Solidified structures of hypermonotectic Zn-44.2 mass% Pb alloys.
(a) Under terrestrial condition.
(b) Under micro-gravity condition.

一化を行い、その後は電気炉の電源を断って放冷し、凝固させた。 微小重力下での溶解・凝固により得られた試料の組織をFig. 7.19(b)に示す。Pb相とZn相の大部分は供試合金とほとんど同じ形で残り、2層に分離、偏析したままであった。 またLöhberg[42]らは、1976年にSPAR計画においてAl-35 mass% In およびAl-73.9 mass% In合金の溶解・凝固実験を行った。 彼らは、AlとInを焼結アルミナ製のるつぼの中に下部にAl、上部にInとなるように層状に積み重ねて供試合金とした。 供試合金は、ロケット発射の約20分前から1198 Kに加熱され、均質化された。 このようにして得られた合金融液を$10^{-5}$ gの微小重力下で約50 s保持した後ヘリウムガスをるつぼ壁に吹きつけることにより17 K/sの冷却速度で凝固させた。 得られた試料のミクロ組織をFig. 7.20に示す。 Al-35mass% In合金では不定形で粗大なIn相粒子がAlマトリクス中に分散しており、それらは最終凝固部のるつぼ上方に多く集まっていた。 また試料全体がInの薄膜で覆われていた。 Al-73.9 mass% In合金ではAl相が厚いIn相に囲まれ、Alマトリクス中には様々な形状のIn相粒子が偏在した。

これら著しい偏析を示す凝固組織は、従来、合金融液と試料容器と




(a) Al-35mass%In alloy (b) Al-73.9mass%In alloy

Fig. 7.20 Microstructures of hypermonotectic Al-In alloys solidified under micro-gravity condition.

のぬれ性や微小重力下でも生じる表面張力対流効果などに起因するとして解釈がなされている。　しかし、それ以前の問題として溶解時に合金融液が均一液相になっていたかどうかについては明らかではなく、疑問がある。

既に述べたようにアルミニウム基および銅基偏晶合金の均一液相を得るためにはマトリクス金属の溶湯に密度の大きな第二相の金属の細片を、場合によっては不活性ガスバブリングを行いながら少量ずつ添加する必要がある。　しかしながら宇宙実験では、この方法による合金融液の均一化操作を行うことは難しい。　Potardら[10]は、Al-40mass%In組成に配合したAl塊とIn塊を層状に重ねて1173Kで溶解し、溶湯の上部および下部の融液の密度が加熱時間によってどのように変化するか調べた。　その結果、場所による合金融液の密度差が無くなり、均一な合金融液が得られるには43.2ks（12h）を要すると報告している。　非混合な過偏晶合金の場合には短時間で均一な合金融液を得ること自体が難しい。さらに微小重力下では対流の効果が抑えられるため、より長時間の拡散溶解が必要であると考えられる。　従って微小重力下の溶解・凝固実験において許容される非常に短い溶解時間内に均一な合金融液を得るためには、地上で準備する供試合金をできる限り均一な組成のものにしておくこと、および微小重力下での再溶解の際に溶湯を強制的に撹拌することが必要であると考えられる。

1983年8月に宇宙開発事業団によって打上げられたTT500A型ロケット13号機には石川島播磨重工社で試作された超音波振動撹拌装置付電気炉が搭載され、著者らはこの電気炉を用いてAl-30mass%In合金の溶解・凝固実験を行った。　超音波振動撹拌に関してはClancyら[48]による微小重力下でのZn-Pb合金の撹拌実験においてマトリクス相に対する第二相の量が比較的少ない場合、溶液のエマルジョン化や粒子の分散化に効果的で

あることが確認されている。　超音波振動撹拌作用の主たるものは振動面付近のキャビテーション、すなわち空洞の消滅に伴うジェット流と衝撃波ならびに音響的に誘起されるマクロ流およびミクロ流である。　超音波振動による撹拌効果は周波数と振幅に依存し、条件が適切でないと逆に粒子を凝集させる効果がでてくるが、適切な周波数と振幅を選ぶことによって良好な撹拌効果を期待することができる。

ロケット飛行により$10^{-4}$g程度の微小重力状態が得られる時間はおよそ300Sである。　TT500A型ロケットの性能上、打上げ前から供試合金を均一液相温度に加熱保持することが不可能なため合金の加熱、溶解、超音波振動撹拌および冷却、凝固というプロセスをこの300Sに終了しなくてはならない。　ロケットを打上げ、ロケットのスピンが止まり$10^{-4}$gの微小重力状態が達せられた後、電気炉は通電されるが、それから偏晶温度、すなわちAl相の溶解開始温度に達するのに50s、所定の組成の合金の均一液相温度領域（1223±50K）に達するのに80Sを要する。　また合金の冷却は試料容器表面へのヘリウムガス吹付けによって行われるが、この方法では均一液相温度からAlの固化する温度まで合金が冷却されるのに少くとも120Sが必要である。　従って、ロケット飛行によるAl-In合金の微小重力下での溶解・凝固実験において実際に合金が均一液相温度に保持される時間は120S、そして超音波振動撹拌が可能なのは合金が溶融状態にあるおよそ180Sである。

そこでロケット実験に先立ち短時間に均一な合金融液を得るために必要な超音波の発振周波数や出力などの振動条件、振動子挿入位置，超音波振動開始時期ならびに供試合金であるAl-30 mass% In合金の調整方法について地上予備実験を行った。　合金としてAl-30 mass% In合金を選んだのは、Al-In合金のmiscibility gapがアルミニウム基偏晶合金中

で最も低く、かつInの蒸気圧が低いためロケットに搭載される電気炉の能力（最高加熱温度）や実験の安全性の面からの要求に対して最も適していると判断したからである。　本節ではこれら地上予備実験の結果ならびにTT 500A型ロケット13号機による微小重力下でのAl-30 mass% In合金の溶解、凝固実験の結果について述べる。

## 7.3.2　超音波振動撹拌による過偏晶合金融液の均質化

地上予備実験にはロケットに搭載される電気炉と同じ能力をもつ可動式管状電気炉とアルミナ製のチップを有する超音波振動子を使用した。Figure 7.21に実験装置の模式図を示す。

### 7.3.2.1　合金融液の均質化挙動に及ぼす超音波振動撹拌開始時期の影響

Al-30 mass% In合金を均一液相温度からFig. 7.2 (a)に示した内径10 mmの黒鉛製鋳型に鋳造し、およそ150 K/sの冷却速度で急冷凝固させた試料を供試合金として使用した。　この合金のミクロ組織はFig. 7.22 (a)に示すように，Alマトリクス中に微細なIn相が比較的均一に分散した組織である。　Figure 7.22(b)は、この供試合金を可動式管状電気炉内

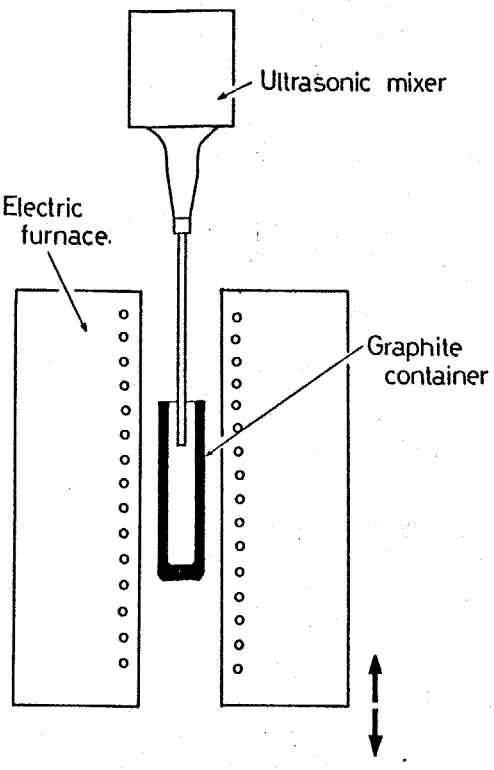



Fig. 7.21　Apparatus for alloying under terrestrial condition.

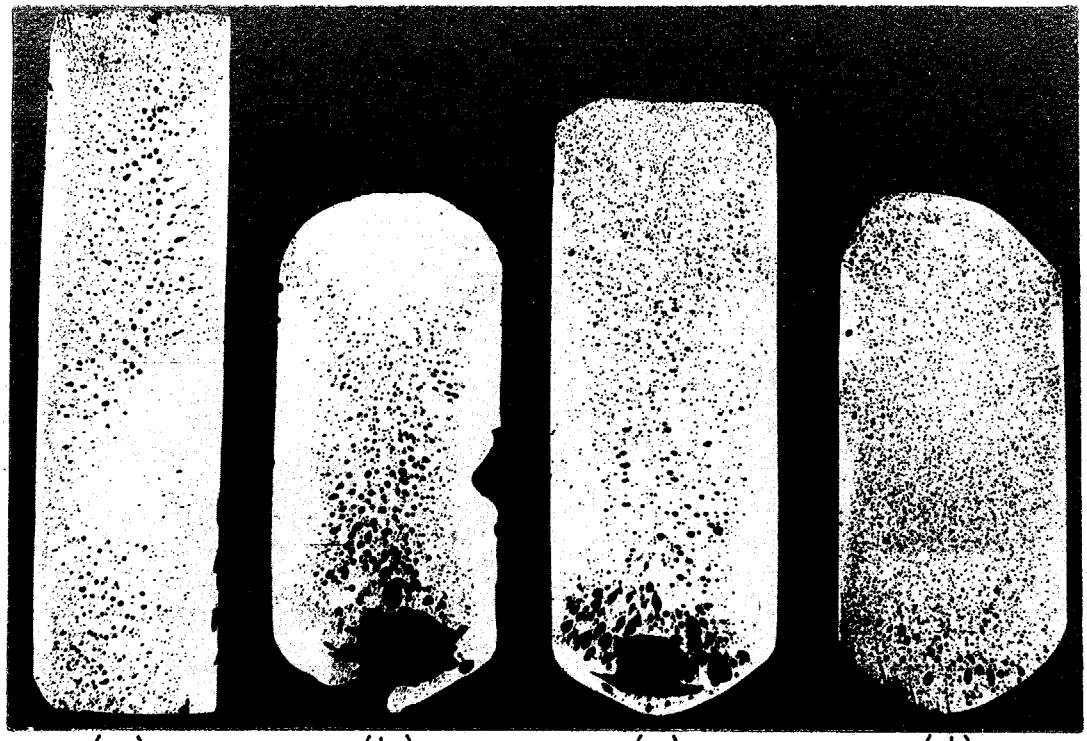



Fig. 7.22 Solidified structures of Al-30 mass% In alloys melted and stirred under various conditions.
(a) Starting material.
(b) Rapidly solidified after melting at 1183K for 600s without stirring.
(c) Rapidly solidified after melting at 1183K for 600s with stirring for 120s.
(d) Rapidly solidified after melting and stirring at 1023 to 1183K for 420s.

に設置した黒鉛製るつぼ容器中で1183Kの均一液相温度まで急速加熱し、600S加熱保持した後液相状態での偏析の状況を再現するために抜熱能力に優れたFig. 7.2 (b)の純銅製金型に鋳造して約250K/Sの冷却速度で急速に凝固させたものである。 Figure 7.22 (c)は1183Kで600S加熱保持し、120S超音波振動撹拌を行った後直ちに純銅製金型に鋳造し、急冷凝固させた試料である。 いずれの場合にも塊状の粗大なIn相が見られ、均一な合金融液が得られていなかったことを示している。 なお超音波の出力は5～15W、発振周波数は25～50kHzの任意の条件で行った。 一方、Fig. 7.22 (d)は、合金の温度がAl固相の溶融温度、すなわち偏晶温度に達した時点から均一液相温度まで昇温しながら約420S超音波振動撹拌を行い、同様に急冷凝固した試料のミク

ロ組織を示す。　このように合金融液の温度が均一液相温度に達してから撹拌するのに比べ、昇温過程での撹拌は撹拌時間を長くすることができることならびにAl固相の溶け落ち直後、つまり$L_1$相と$L_2$相の完全分離が起こる前から撹拌しているということのため極めて効果的であり、Alマトリクス中にIn相粒子が均一微細に分散した組織が得られた。　このことは均一な合金融液が得られていたことを示すものである。

7.3.2.2　撹拌能力に及ぼす振動子先端の位置の影響

超音波振動撹拌が最も効果的に行われるための振動子先端の位置を決めるために振動子先端をるつぼ容器底面から各々1/10ℓ, 1/3ℓおよび1/2ℓ(ℓはるつぼ容器の深さ)だけ離して設置して実験を行い、得られた試料のミクロ組織から撹拌能力を比較した。　その結果、1/3ℓと1/2ℓではマトリクス中に幾分粗大なIn相粒子が現われ、両者の間には顕著な差が見られなかったが、1/10ℓの場合にFig. 7.22(d)と同様の微細分散組織が得られた。　このことは振動子先端の位置がるつぼ容器の底面に近いほど撹拌が効果的に行われることを示す。

7.3.2.3　均一合金融液を得るための供試合金の調整方法

既に述べたようにロケット実験において合金の再溶解、均熱保持ならびに振動撹拌に許容される時間は極めて短時間であり、かつ振動撹拌の条件もかなり制限される。　このような条件のもとで均一合金融液を得るには供試合金をどのように調整するかが重要である。　そこで次の3種類の供試合金について検討を行った。

(a)　Al板2層、In板2層を交互に重ねてAl-30 mass% In組成にしたもの

(b) Al板3層、In板3層を交互に重ねてAl-30mass%In組成にしたもの

(c) 均一液相温度から黒鉛製鋳型に鋳造して作成したIn相粒子の微細分散組織をもつAl-30mass%In合金

これらの供試合金を昇温開始後50Sより180S超音波振動撹拌を行いながら溶解し、その後純銅製金型に鋳造して急冷凝固させた。 Figure 7.23 (a)および(b)に示すようにAlとInを層状に重ねた供試合金ではミクロ組織中にInの沈殿層と粗大なInの凝集相とが認められるが、In相粒子が分散した組織をもつ供試合金を用いた場合にはFig. 7.23 (c)の様にほぼ均一に微細なIn相粒子が分散した組織が得られた。 これより(a)や(b)の様に単にAlとInを積み重ねた供試合金では宇宙実験で許容される加熱・溶解時間で均一

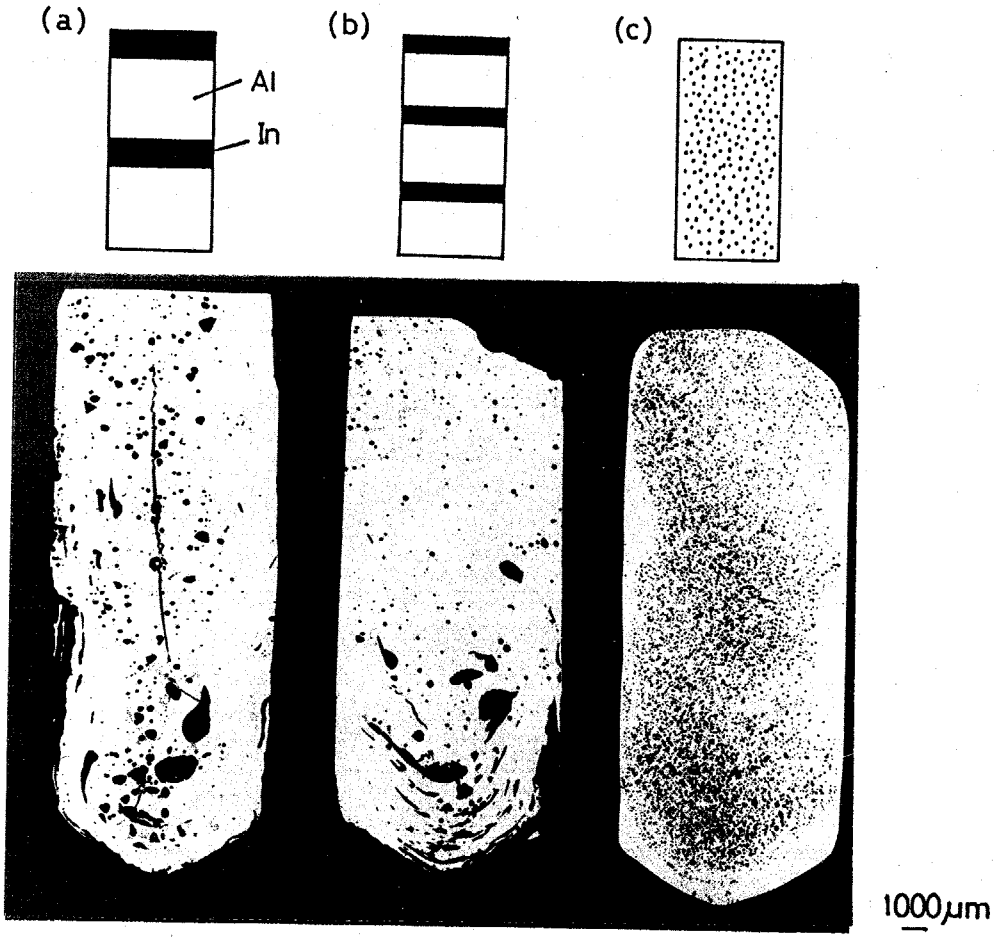



Fig. 7.23 Influence of configuration of starting materials on liquid homogenizing in Al-30 mass% In alloys.

な合金融液を得ることは難しく、本実験の装置の能力ではAlマトリクス中にIn相がある程度細かく分散した組織をもつ供試合金を使用する必要があることが明らかになった。

### 7.3.3 TT500A型ロケット13号機による微小重力下でのAl-30 mass% In合金の凝固

材料実験用小型ロケットであるTT500A型ロケット13号機は1983年8月19日午前8時00分に種ケ島宇宙センターから発射方位角96.5°、上下角74.6°で打上げられた。第一段および第二段固体ロケットは正常に燃焼し、第一段の燃焼完了（発射後21S）、第一段、第二段分離（24.6S）、第二段の燃焼開始（28.2S）、第二段の燃焼完了（51.6S）および第二段、頭胴部分離（70.1S）は正常に行われた。引き続き宇宙材料実験用搭載実験装置等を搭載した頭胴部の姿勢角速度の制御を行い、発射後約73.2S～464.2Sまでの間に偏晶合金の溶解・凝固実験を実施した。所定の飛行を終えた頭胴部はパラシュートを開傘して種ケ島の東方約535 kmの海面に落下し、回収船により午前9時29分に回収された。この間、ロケットに搭載された各機器および関連地上設備は正常に作動し、取得したテレメータデータから宇宙材料実験用搭載実験装置も正常に作動したことが確認された。(52)

微小重力下での溶解・凝固実験に用いた高純度黒鉛製るつぼ容器および供試合金の外観をFig. 7.24に、またそれらの寸法をFig. 7.25に示す。るつぼの開口側にはアルミナ製で径が3.5 mmの振動子チップ部を挿入する孔を有したネジ式蓋が用いられ、装入した供試合金の先端を軽く押し付けてロケット打上げ時の衝撃に耐えられるように材料を固定した。供試合金であるAl-30 mass% In合金は前述したIn相粒子の分散試料で、溶解

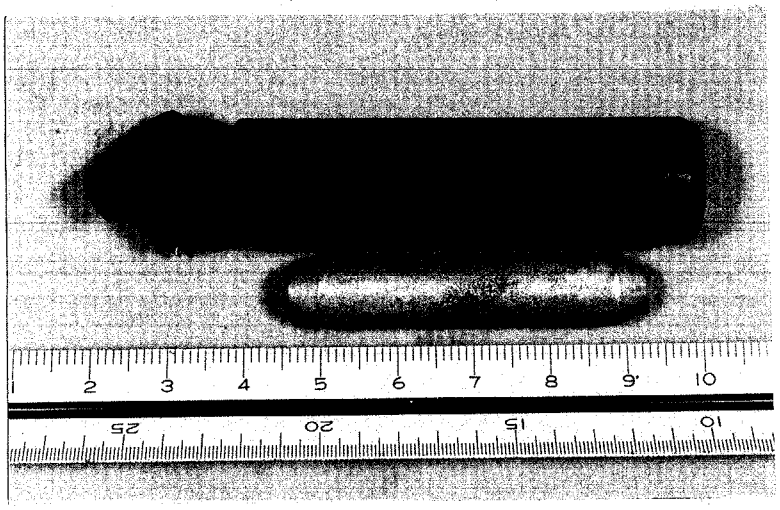


Fig. 7.24 Appearance of starting material and graphite container for the experiment in space.

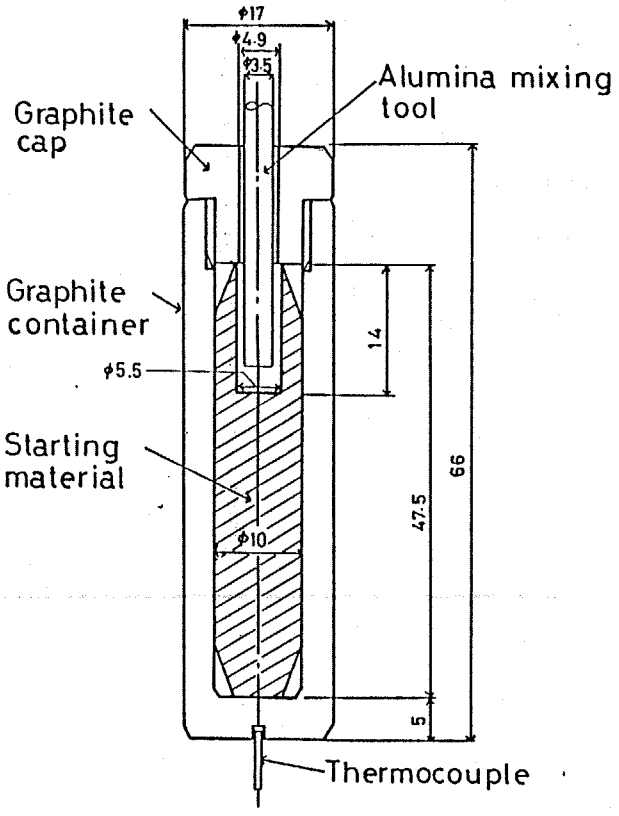



Fig. 7.25 Dimensions of starting material and graphite container.

時の体積膨張を考慮して図に示す形状に加工した。 るつぼ容器底部の小さな孔は熱電対挿入孔である。 電気炉および超音波振動子の構造上の問題から、振動子先端の位置はるつぼ容器の底面から 7/10 れと定められた。

微小重力下での電気炉の昇温、保持加熱、冷却に伴う試料温度の変化ならびに超音波振動撹拌操作時間を Fig. 7.26 に示す。 電気炉電源をONにしてから 31S 後の 821K で超音波振動撹拌を開始した。 超音波振動撹拌は 出力 15W、発振周波数 50 kHz で行った。 試料温度は 80S 後に 1247K に達した。 この温度で 160S (保持加熱中わずかに温度が上昇し、160S 後に 1262K になった), 振動開始から合計 209S 超音波振動撹拌を行った。 その後直ちに電源を断ち、ヘリウムガスを電気炉内に導入し、るつぼ容器蓋側に吹きつけて冷却を開始した。 139S 後、試料温度が 763K に達した時点でヘリウムガス冷却を停止し、その後は放冷した。

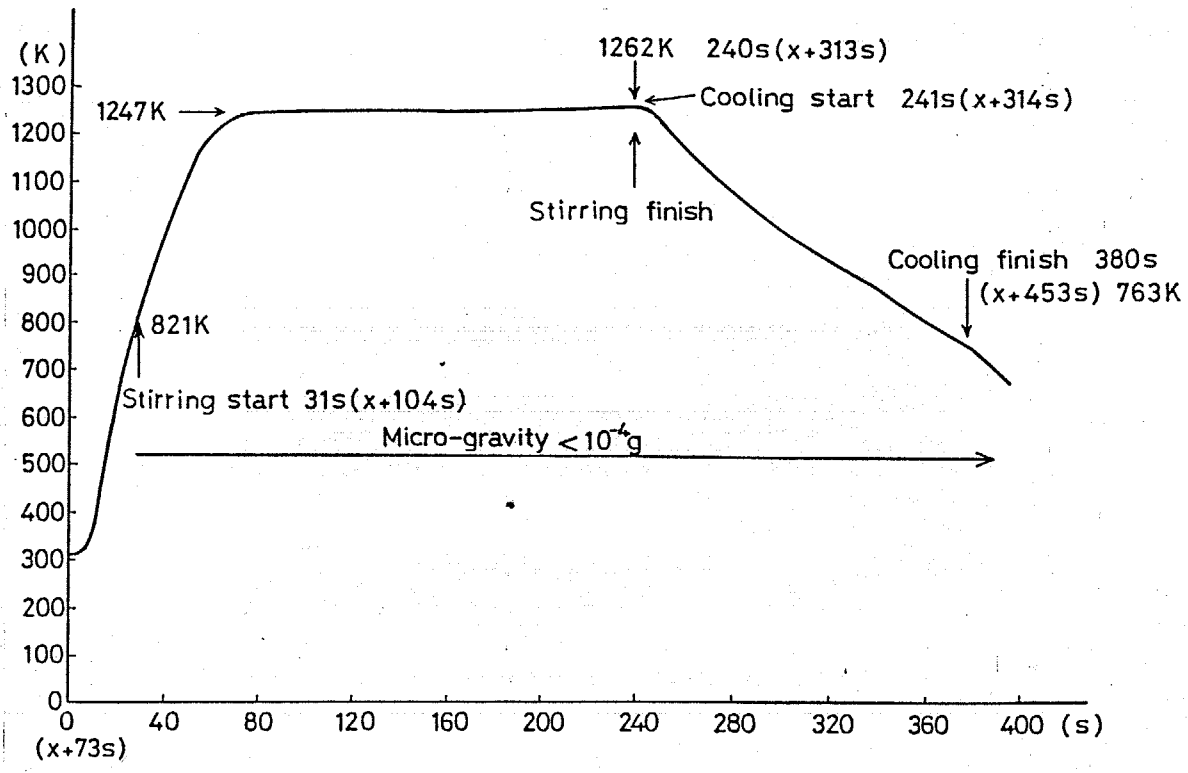



Fig. 7.26 Temperature - time profile in TT-500A rocket flight.

微小重力下で溶解、凝固させたAl-30mass% In合金試料の外観をFig. 7.27に示す。これは黒鉛るつぼ容器のみを長手方向に半割りにした状態である。黒鉛るつぼ容器の内壁全面にInが付着しているのが観察される。るつぼ容器から取り出した試料の長手方向、中心断面のマクロ組織をFig. 7.28に、また光学顕微鏡による低倍率のミクロ組織をFig. 7.29に示す。試料の冷却は写真左側のるつぼ容器外壁、すなわち振動子挿入孔側にヘリウムガスを吹き付けることによって行われており、均一液相温度から全体の凝固組織がほぼ決定するAl相の凝固終了直後の温度873Kまでの平均冷却速度は3.6K/Sであった。

Figure 7.28のマクロ組織は、ヘリウムガス吹き付けにより合金融液の熱が振動子挿入口側から優先的に抽出され、反対側に向かって温度勾配が生じたことを示している。振動子側で核生成した結晶は熱の流れとは逆方向に成長し、柱状晶域を形成している。完全ではないが方向性凝固が行われており、試料全体の約1/2の距離まで全面柱状成長した。それ以降は時間の経過とともにるつぼ容器側壁からの冷却が大きくなり、側壁で生成した等軸晶域が共存する。振動子挿入口と反対側、すなわち写真右側の最終凝固部は

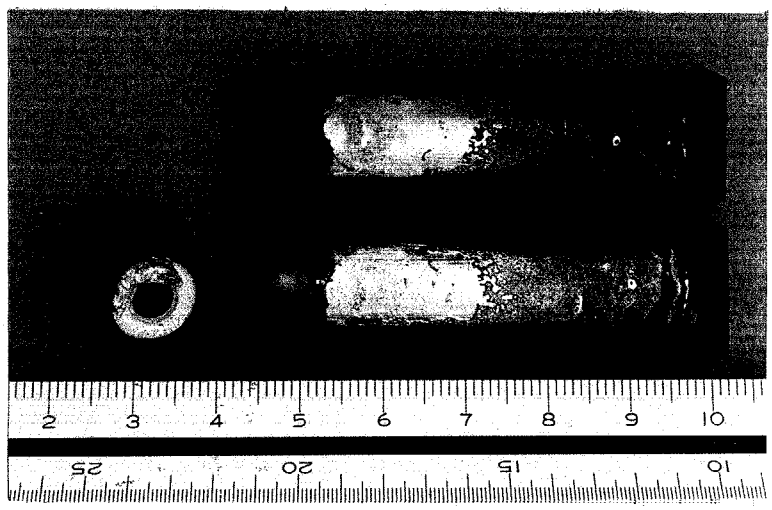



Fig. 7.27 Appearance of Al-30 mass% In alloy melted and solidified under micro-gravity condition.




Fig. 7.28 Macrostructure of Al-30 mass% In alloy melted and solidified under micro-gravity condition.

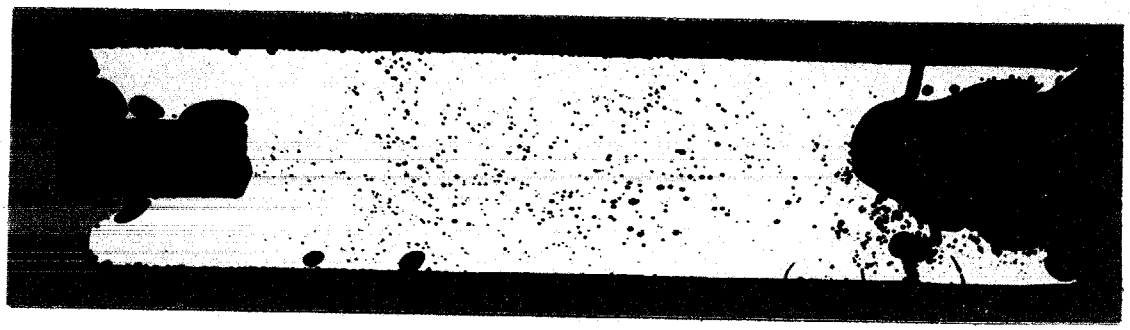



Fig. 7.29 Microstructure of Al-30 mass% In alloy melted and solidified under micro-gravity condition.

凝固に伴う体積収縮（Alの凝固収縮率は約6.7 vol%）のために大きく引けている。なお写真左端の矩型白色部は振動子チップ部である。

Figure 7.29の試料全体の低倍率のミクロ組織は次のことを示している。Al-30 mass% In合金融液が1262 Kから冷却され、1043 K以下の二液相分離温度領域にはいると均一液相はAl富の$L_1$液相とIn富の$L_2$液相に分離する。分離生成した$L_2$液相は$L_1$液相に比べ、高温で、ろっぼの材質である黒鉛にぬれやすいため、ろっぼ容器壁近傍の$L_2$液相が黒鉛ろっぼ容器の内壁に付着して凝固する。$L_1$液相、$L_2$液相の黒鉛へのぬれに関する報告は無いが、真空中、1073 Kでの溶融純Alの黒鉛へのぬれ角は157°、付着仕

事は $68 mJm^{-2}$ であるのに対して溶融純Inの場合は各々142°、$106 mJm^{-2}$ である。[53] 一般にぬれ性はぬれ角が小さく、かつ付着仕事が大きい方が良好であるからこれらの値はAl富な$L_1$液相よりもIn富な$L_2$液相の方が黒鉛にぬれやすいことを示している。 Figure 7.30の高倍率の光顕写真で示されるように分離した$L_2$液相は黒鉛壁にぬれて薄い層を形成し、さらに$L_2$液相粒がこの$L_2$液相の層にデポジットしている。

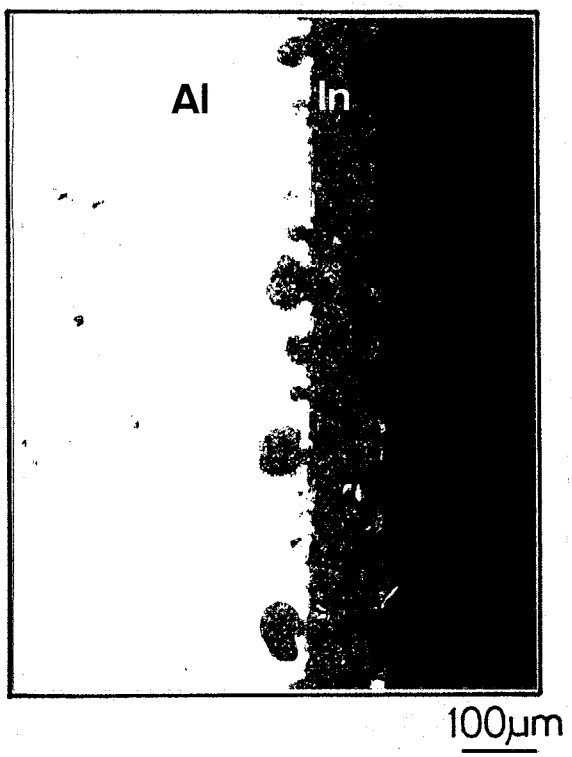



Fig. 7.30 Indium phase layer at the peripherical edge of the specimen solidified under micro-gravity condition.

In富の$L_2$液相の黒鉛への優先的なぬれの現象は地上でもある程度観察されるが、微小重力下では非常に顕著に現われる。 このためFig. 7.27およびFig. 7.29で観察されるように、$L_2$液相がるつぼ容器の内壁全面に付着して試料の外周を完全に取り巻くように二液相分離が生じ、凝固完了後にはおよそ80μmの厚さをもつIn相の層が試料表面を覆った。 Figure 7.29において試料右端の最終凝固位置に比較的厚くIn相が凝集したのは凝固収縮による残留溶融合金の局部的移動のため外周部の$L_2$液相が引けた凹部表面に集まったことに起因する。 また振動子（写真左端の矩型黒色部）に接して粗大なIn相粒子が観察されるのは超音波振動開始時点ではAl相はまだ溶解していなかったため、液相であったIn相が振動によりしみ出してアルミナ製の振動子に接してそのまま凝固したものと考えられる。

Figure 7.31は試料の代表的なミクロ組織を示すBEI像である。 凝固

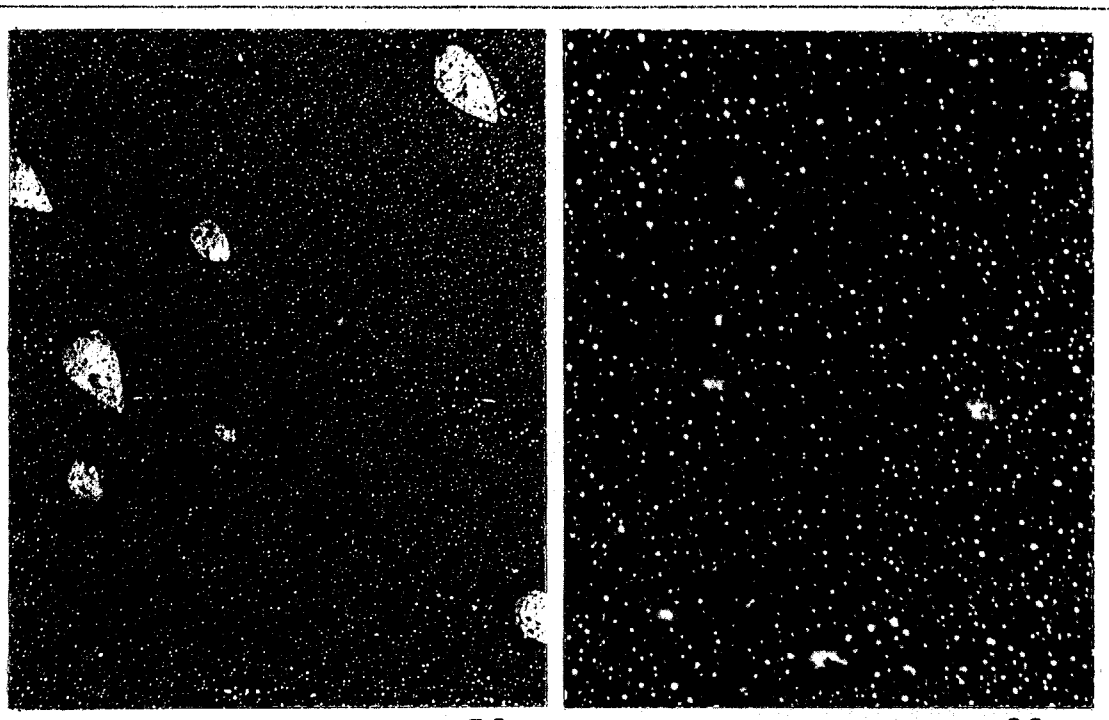



Fig. 7.31 Microstructures of Al-30 mass% In alloys melted and solidified under micro-gravity condition. BEI.

方向に幾分伸びた粗粒In相は二液相分離領域で冷却時に分離生成したL2液相（凝固後はIn相）で，その大きさは短径が10~30μm、長径が10~50μmである。黒地のAlマトリクス中に微細に分布しているIn相粒子は偏晶凝固により生成したL2相が凝固して形成したものであり、数μm径以下の大きさで試料全体にほぼ均一に分散している。

Figure 7.32にFig. 7.29の凝固試料断面におけるIn相の体積率の分布を示す。Alマトリクス中のIn相の体積率は、試料長手方向各位置の横断面組織について、外周のIn相の層も含め試料径全体を点算法により測定した。試料の最終凝固部の引けた部分を除

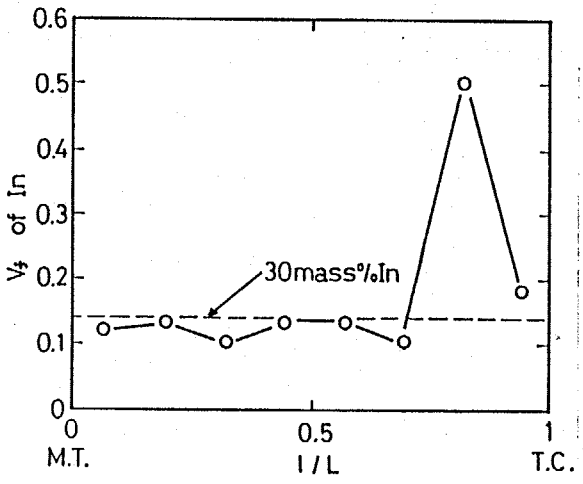



Fig. 7.32 Distribution of In phase in the space sample.

けば試料長手方向へのIn相量の変化は少なく、30mass%Inに相当する体積率0.14に近い値を示している。これはFig. 7.31に示したようにAlマトリクス中のIn相粒子の分布が比較的均一であること、ならびに試料外周部のIn相の層の厚みがほぼ一定であることに起因する。微小重力下での溶解・凝固により得られた試料と比較するため、地上でAl-30 mass%In合金を宇宙実験と同じ条件で溶解、超音波振動撹拌した。溶解後、電気炉の外に黒鉛製るつぼ容器を取り出し、大気中で放冷することにより合金をロケット実験の場合と同じ3.6K/Sの冷却速度で凝固させた。Figure 7.33に得られた試料の中心断面組織を示す。このように地上においてはたとえ均一な合金融液が得られても冷却過程における二液相分離現象によって著しい重力偏析が生じ、完全にAlとInが分離した非混合な組織となる。

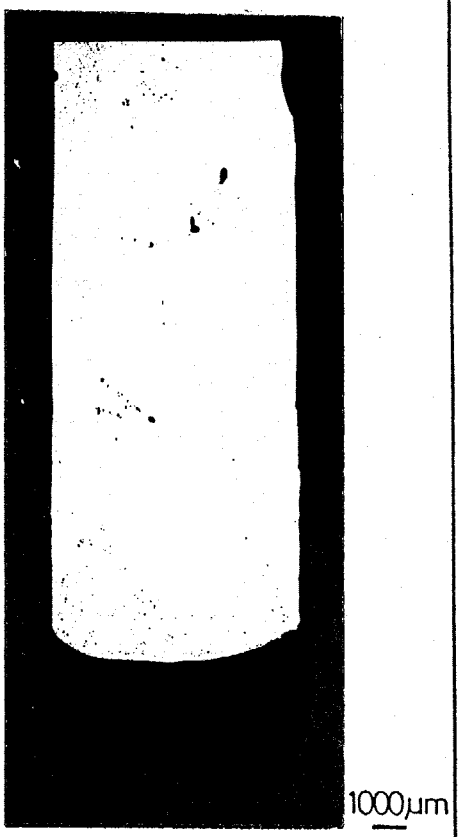



Fig. 7.33 Microstructure of Al-30 mass% In alloy melted and solidified under terrestrial condition.

以上示したように微小重力下で溶解・凝固した試料には地上での重力偏析に相当する著しい非混合現象は見られず、二液相分離領域で分離生成した$L_2$液相は3.6K/Sの小さな冷却速度のもとでも比較的細かく分散し、また偏晶反応により分離生成した$L_2$液相はAlマトリクス全体に均一微細に分布した。このことは本実験で用いた超音波振動撹拌装置による撹拌が過偏晶合金の合金化に効果的であり、微小重力下での短時間の加熱と撹拌により均一な合金融液が得られたことを示している。そのため従来の偏晶合金に関

する宇宙実験の結果に比べ本実験では比較的良い均一合金化が達せられた。均一合金融液を微小重力下で冷却、凝固することによりマトリクス金属中への第二相粒子の均一微細分散が期待される。　しかし微小重力下では重力偏析や対流等による融液のじょう乱が生じないため、その分溶融金属と容器とのぬれの現象が顕著に現われ、それが凝固の挙動を支配するため従来の宇宙実験結果にも見られるような微小重力下特有の偏析組織を呈すると考えられる。

我国での小型ロケットを利用した宇宙実験はTT500A型ロケット13号機で一応終了したが、NASAおよびESAではその後も偏晶合金の凝固に関する研究を宇宙空間での材料実験のテーマとして採用し、実験を行っている。　しかし最近の実験テーマは分散型の偏晶複合材料の作製を直接的な目的とするものではなく、合金組成を変化させて凝集相の生成と分布の挙動を調べるもの[54]、組成を僅かに過偏晶組成にした合金を用いて$L_1$, $L_2$各液相の界面張力や融液中の液体粒子のオストワルド成長について調べるもの[55]、凝固界面への$L_2$液相の取り込みの挙動を調べるもの[56]など偏晶合金の凝固挙動に関する基礎的な知見を得ようとするものである。　従来の宇宙実験、特に小型ロケットを利用した宇宙実験は、ロケットの安全性や搭載実験装置の能力などの点からかなり制約の多い実験条件のもとで行われている。　また微小重力環境が得られる時間が非常に短く、かつひとつの実験テーマに関しては試料数1個、1回の試行でのみ実験が行われているにすぎず結果の再現性について大きな疑問を残している。　しかし、今後スペースシャトルを利用した宇宙実験室（スペースラブ）や近い将来実現するであろう宇宙ステーションにおいて、より理想的な実験条件で繰返し実験が行われるようになれば過偏晶合金の微小重力下での凝固現象がさらに明らかになると考えられる。

## 7.4 小　括

過偏晶組成のAl-10 mass% Pbおよび Al-10, 20 mass% Bi合金を均一液相温度から抜熱能力の優れた純銅製金型に鋳造し、$10^2$～$10^3$ K/Sの冷却速度で急冷凝固することによってAlマトリクス中に miscibility gap で分離生成した第二相粒子が均一微細に分散した組織が得られる。　第二相粒子、すなわち$L_2$相粒子の分散の程度は二液相分離温度範囲を通過する際の平均冷却速度が大きいほど微細になる。　しかし、より高Bi組成のAl-30 mass% Bi合金ではAlマトリクス中に粗大なBi相が観察され、$L_2$相粒子の微細均一分散組織は得られなかった。　これは、Bi組成の増加に伴い$L_2$相粒子間の衝突と合体による粗大化が促進すること、ならびに高組成合金ほど二液相分離温度範囲が広がり、均一液相が得られる温度が必然的に高くなるため同じ熱抽出能をもつ金型に鋳造しても低Bi組成合金の場合に比べ冷却速度が実質的に低下することに起因する。

偏晶組成のAl-3.4 mass% Bi合金および過偏晶組成の Al-10, 20 mass% Bi合金をチル鋳造法により急速一方向凝固し、miscibility gap で分離生成したBi富の$L_2$相の分布の挙動を調べ、重力偏析挙動と合金の冷却条件との関係について検討を行った。　過偏晶合金の凝固に際して生じる著しい重力偏析は、偏晶凝固に先立ち miscibility gap で分離生成した$L_2$相が二液相分離温度範囲を冷却される間に粗大化し、それが$L_1$相中を沈降することによって生じる。　$L_2$相の粗大化と沈降は主として$L_2$相粒子同士の衝突と合体、ならびに$L_1$相と$L_2$相の密度差に起因するストークスマイグレーションによって進行する。　一方向凝固試料における重力偏析の程度は合金組成が高いほど、また冷却速度や温度勾配、凝固速度が小さいほど著しくなる。　重力偏析を軽減するには miscibility gap 通過時の

冷却速度を大きくして分離生成する$L_2$相の形状と分布を細かくするとともに温度勾配を高めて試料中に占める二液相分離領域を狭め、かつ凝固速度を大きくして$L_2$相の粗大化が進行しないうちに固相中に取り込むことが必要である。

過偏晶組成のAl-30mass%In合金を微小重力環境のもとで溶解・凝固することによりAlマトリクス中にIn相粒子が均一微細に分散した複合組織材料の製作を試みた。　超音波振動撹拌装置を用い微小重力下で合金を撹拌しながら溶解することにより短時間に均一合金融液を得ることができた。　本実験によって得られた合金のミクロ組織観察を行った結果、従来の宇宙実験試料に比べてより良好な合金化が達せられたが、それと同時に微小重力下では対流などによる融液の乱れが抑えられるため、溶融金属と試料容器とのぬれの現象が顕著に現われ微小重力下特有の偏析を呈することが示された。

# 第8章　偏晶凝固機構

## 8.1　はじめに

偏晶凝固機構に関しては、これまで Chadwick[8], Cahn[9], Grugel ら[5] によって議論されており、Chadwick による最初の報告以来、偏晶凝固界面における固相S、$L_1$液相、$L_2$液相3相間の界面エネルギーバランスについて検討がなされている。　またアルミニウム基および銅基偏晶合金における S-$L_1$相間、S-$L_2$相間 および $L_1$-$L_2$相間の界面エネルギーに関しては、最近、Eustathopoulos ら[12], Derby ら[13] によって報告がなされた。　本章では、まずこれまでに提唱された偏晶凝固の機構を概説し、それらの問題点について述べる。　次にアルミニウム基偏晶合金と銅基偏晶合金の偏晶凝固組織ならびにそれらの形成過程に見られる共通点および相違点について示し、それらと界面エネルギーバランスとの対応性について検討する。そして従来提唱されている偏晶凝固機構の妥当性について論ずる。　さらに第三元素添加によって起こる Cu-Pb 合金型から Al-In 合金型への偏晶凝固組織形態の変化の原因を明らかにして、偏晶系合金全般に適用できる偏晶凝固機構について検討を行う。

## 8.2 偏晶凝固機構に関する従来の議論

### 8.2.1 Chadwick の偏晶複合成長モデル

Chadwick[8]は偏晶凝固によって生成する$L_2$相が固相S上にぬれる場合にのみ複合組織が形成するモデルを提案した。 Figure 8.1 (a)は、偏晶凝固界面における S, $L_1$, $L_2$ 3相間の界面エネルギーバランスが$\gamma_{SL_2} < \gamma_{SL_1} + \gamma_{L_1L_2}$であり、偏晶反応により分離生成した$L_2$相が固相Sをぬらす場合を示している。 粒状の$L_2$相が界面上に形成されると、その成長過程において排出された溶質原子はこの既存の$L_2$相へと拡散し、その結果$L_2$相は固相の成長と同時に成長方向へと伸長して円柱状$L_2$相の配列組織が形成する。 従って定常状態で凝固が進行する場合、Fig. 8.2に示すように、反応生成物の一方が液相であるという違いはあるが共晶反応と同様な機構で凝固が進行する。この円柱状の液相は、最終的には、固相-液相界面よりかなり離れた位置で、より低温度における反応(共晶反応あるいは包晶反応)によって凝固する。 各々の円柱状$L_2$相内で分離したSは円柱状$L_2$相を取り巻く固相の表面にデ

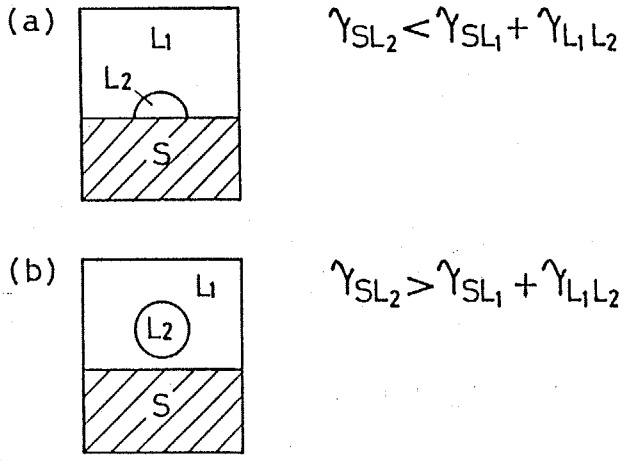



Fig. 8.1 Solid-liquid interface morphology for different interfacial energy balance.(8)

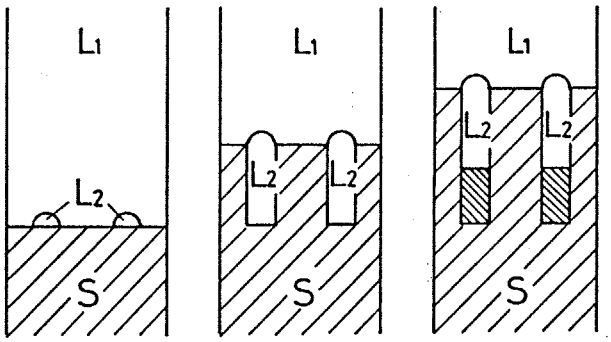



Fig. 8.2 Growth mechanism of fibrous monotectic composite.(8)

ポジットし、$L_2$相相互の間隔には影響を及ぼさない。　従って偏晶合金においても$L_2$相の間隔$\lambda$は共晶合金の場合と同様の凝固速度依存性をもつと考えられ、$\lambda \propto R^{-1/2}$で整理できるとしている。　しかし、Table 4.1で示したように、ほとんどの偏晶合金においてS, $L_1$, $L_2$ 3相間の界面エネルギーバランスは$\gamma_{SL_2} > \gamma_{SL_1} + \gamma_{L_1L_2}$となり、Fig. 8.1(b)の様に$L_2$相が固相をぬらさずに生成する方が安定であるという報告がなされている。

### 8.2.2　Particle pushing 現象の偏晶凝固界面への適用

Uhlmann[32]らは液相中に混在した介在物粒子(融体の介在物をも含む)の成長界面への取り込みに関して研究を行い、たとえ介在物粒子と固相との間にぬれがなくても非常に速い成長速度のもとでは介在物粒子が固相中に取り込まれることを示した。　成長界面による介在物粒子の排除、すなわち particle pushing 現象は次のような界面エネルギーバランスによって示される。

$$\gamma_{SP} > \gamma_{SL} + \gamma_{LP}$$

ここで$\gamma_{SP}$は固相-粒子間の界面エネルギー、$\gamma_{SL}$は固相-液相間の界面エネルギー、$\gamma_{LP}$は液相-粒子間の界面エネルギーである。　成長界面による粒子の排除は$\gamma_{SP}$が$\gamma_{SL}$と$\gamma_{LP}$の和よりも大きい場合に起こる。Figure 8.3に示すように粒子と固-液界面との距離が減少するにつれて界面エネルギーは増加し、これが

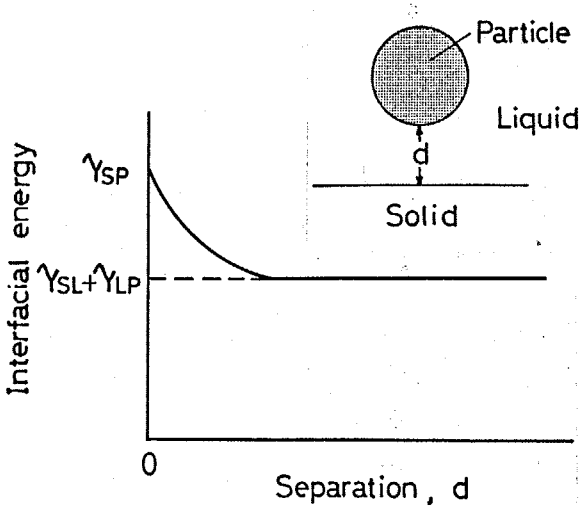



Fig. 8.3 Pushing of a particle by solid-liquid interface.[32]

粒子と固-液界面の間にある距離を隔たたせる、すなわち粒子を"push"する駆動力となる。　粒子と固-液界面との間を距離dだけ離しておくためには、粒子の下部、すなわち粒子と固-液界面との間に液相が常に流入していなければならない。　固相の成長速度が大きくなると粒子の下部に液相が十分に流入することができなくなり、その結果、粒子は固相中に取り込まれる。

Cahn[9]はこの現象を偏晶凝固界面における S、$L_1$、$L_2$ 3相間の関係に適用した。　彼は Fig. 8.1(b)に示すような$L_2$相粒子と固相が直接接触せず、両者の間に$L_1$相が介在する状態を固相の$L_1$相による *perfect wetting* と呼んだ。　そして$L_2$相と固相との接触を妨げる力（これは Fig. 8.3 における $\gamma_{SP}-(\gamma_{SL}+\gamma_{LP})$ で、Fig. 8.1(b)の $\gamma_{SL_2}-(\gamma_{SL_1}+\gamma_{L_1L_2})$ に対応する。　Cahnはこの力を *disjoining pressure* と呼んだ）はそれほど大きいとは考えられないから、Uhlmannらによって示されたように固相の成長速度、すなわち凝固速度が大きければ、固相にぬれない$L_2$相でも固相中に取り込まれると考えた。

このようにChadwickが$L_2$相が固相にぬれる場合にのみ偏晶複合成長が可能であるとしたのに対し、Cahnは固相と$L_2$相との間にぬれが無くても *disjoining pressure* に打ち勝つほどの速い凝固速度のもとでは偏晶複合組織の形成が可能であるとした。　確かにこの機構はCu-Pb合金において凝固速度が速い場合にのみ偏晶複合組織が形成される理由を説明するのには便利である。　しかし、逆に低凝固速度で一方向凝固した場合にのみ得られるアルミニウム基偏晶合金の繊維状複合組織の形成挙動に対しては十分な解釈を与えることができない。

## 8.2.3　ぬれの遷移温度と界面エネルギーバランスの変化

Cahn は[9]、一般に二液相分離が生じる系において、miscibility gap で分離、共存する2つの組成の異なった $L_1$ 液相および $L_2$ 液相と固相とのぬれについて検討した。彼は、miscibility gap の臨界温度近傍では $L_1$ 相が $L_2$ 相の固相への接触を排して固相の $L_1$ 相による perfect wetting の状態となるが、臨界温度よりかなり下の温度では固相と $L_2$ 相との間にぬれが生じることを界面の一次の遷移から理論的に導き[57]、この界面でのぬれの状態の遷移を Fig. 8.4 に示すように相対的な界面エネルギーの温度変化曲線を用いて定性的に説明した。

偏晶合金の平衡状態図に見られるように miscibility gap は偏晶温度以上の臨界温度 Tc で閉じている。すなわち偏晶温度より温度が高くなる

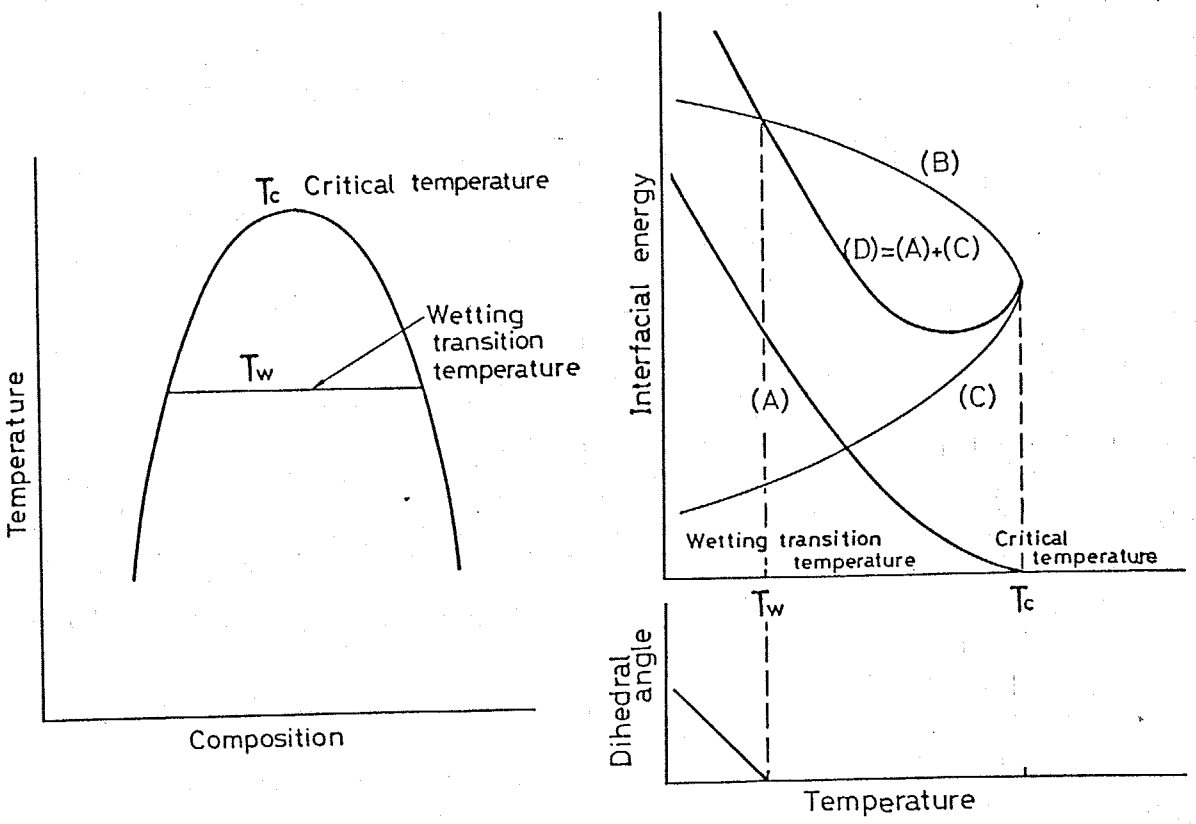
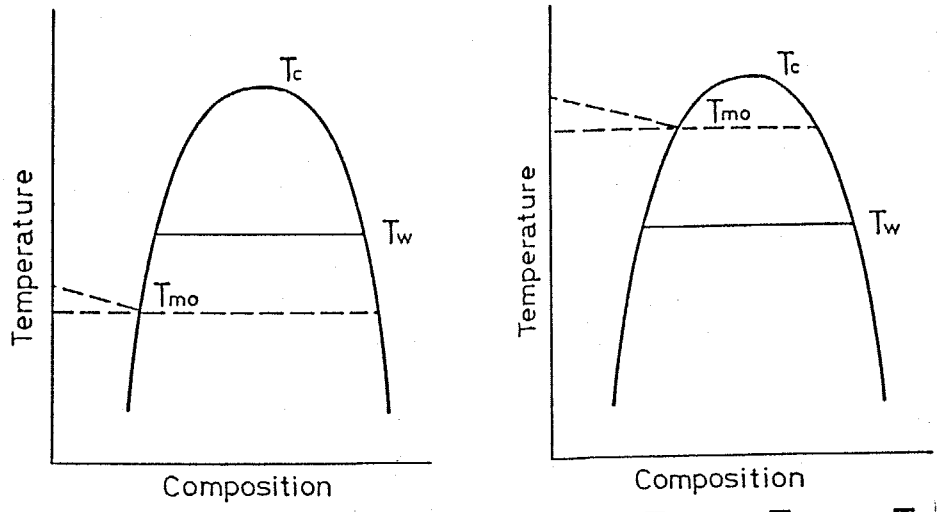



Fig. 8.4 Temperature dependence of the interfacial energies of the three interfaces near the critical temperature. The wetting transition is indicated.[9]
(A) $\gamma_{L_1L_2}$ (B) $\gamma_{SL_2}$ (C) $\gamma_{SL_1}$ (D) $\gamma_{SL_1}+\gamma_{L_1L_2}$

につれて$L_1$、$L_2$相間の組成の差は小さくなり、温度$T_c$では$L_1$、$L_2$各相が同じひとつの液相になる。　従って$L_1$相と$L_2$相との間の界面エネルギー$\gamma_{L_1L_2}$は、曲線(A)の様に温度の上昇とともに低下し、$T_c$において零となる。　次に$L_1$相と固相および$L_2$相と固相との間の界面エネルギー、$\gamma_{SL_1}$と$\gamma_{SL_2}$を考える。一般に$L_2$相より$L_1$相の方が組成的に固相Sにより近いから$\gamma_{SL_1} < \gamma_{SL_2}$である。　温度の上昇に伴いmiscibility gapに沿って$L_1$相の組成は高組成側に、一方、$L_2$相の組成は低組成側に移動するから各々の界面エネルギー$\gamma_{SL_1}$および$\gamma_{SL_2}$は、それぞれ曲線(C)および曲線(B)の形で変化する。すなわち温度上昇に伴い、$\gamma_{SL_1}$と$\gamma_{SL_2}$の差は減少してゆき、$T_c$に至ると$L_1$相と$L_2$相は同一の液相になるから両者の差$|\gamma_{SL_1} - \gamma_{SL_2}|$が零になる。Cahnの理論的計算によるとこの$|\gamma_{SL_1} - \gamma_{SL_2}|$の値の零への近づき方と$\gamma_{L_1L_2}$の値の零への近づき方を比べると$|\gamma_{SL_1} - \gamma_{SL_2}|$の方がよりゆっくりと零に近づく。その結果、曲線(A)と曲線(C)の和である曲線(D)、すなわち$\gamma_{SL_1} + \gamma_{L_1L_2}$と曲線(B)、すなわち$\gamma_{SL_2}$の大小関係は$T_c$以下のある温度で必ず逆転する。Cahnはこの温度をぬれの遷移温度$T_w$と名付けた。　つまり$T_w$を境にして界面エネルギーバランスは、$\gamma_{SL_2} > \gamma_{SL_1} + \gamma_{L_1L_2} \rightleftarrows \gamma_{SL_2} < \gamma_{SL_1} + \gamma_{L_1L_2}$へと変化し、$\gamma_{SL_2} < \gamma_{SL_1} + \gamma_{L_1L_2}$の場合には$L_2$相がある接触角をもって固相にぬれることが予測されるとした。　今、Fig. 8.5に模式的に示すようにひとつのmiscibility gap上に偏晶温度を重ね合わせてみると、偏晶温度がぬれの遷移温度$T_w$より高温側に位置するか低温側に位置するかによって固相、$L_1$相、$L_2$相3相間のぬれの関係が決まることになる。　このように固-液界面における3相間のぬれの関係は、各々の合金について固有のものであるが、Cahnは、系の圧力を変化させるかmiscibility gapの形状、すなわち臨界温度$T_c$を変化させるような第三元素を添加することにより状態図に自由度をひとつ付加すれば3相間のぬれの関係が変化し得ると述べてい




(a) $T_{mo} < T_w < T_c$ (b) $T_w < T_{mo} < T_c$

Fig. 8.5 Relation between wetting transition temperature and monotectic temperature.

る。 しかし、この現象が金属系において実証された例はない。

### 8.2.4 Grugel らの実験的検討

Grugel ら[5]は、Al-In、Cu-Pb 合金をはじめとする数種類の偏晶合金を一方向凝固し、Al-In 合金の場合には定常成長が行われるような低凝固速度において規則共晶合金に見られるような繊維状複合組織が得られることから、$L_2$ 相が固相をぬらし、S-$L_1$-$L_2$ の安定な3相の境界を形成するとした。 一方、Cu-Pb 合金の場合には $L_2$ 相は固相をぬらさず、$L_2$ 相は $L_1$ 相によって固相と隔離されると考えた。 従って、Cu-Pb 合金の場合には、Cahn によって示されたように *disjoining pressure* に打ち勝つような高凝固速度で一方向凝固される場合にのみロッド状複合組織の形成が可能で、かつその形状は不規則になるとした。 Grugel らによれば両合金の組織形態ならびにそれらの凝固速度依存性の大きな差違は、*miscibility gap* の高さ、すなわち臨界温度 $T_c$ と偏晶温度 $T_{mo}$ との差に起因する。 つまり Al-In 合金の *miscibility gap* は高く、Cu-Pb 合金の *miscibility gap*

は低いことから、Al-In合金の場合にはFig. 8.5 (a)の様に $T_{mo} < T_w < T_c$ となって $L_2$ 相が固相をぬらすが、Cu-Pb合金の場合にはFig. 8.5 (b)の様に $T_w < T_{mo} < T_c$ となって $L_2$ 相が固相をぬらさないためであると説明している。そしてCu-Pb-Al三元偏晶合金においてAl-In合金と同様の繊維状複合組織が得られるのはAlの添加によりCu-Pb合金のmiscibility gapが高くなり、$T_c$ の上昇に伴って $T_w$ が上昇して $T_w$ が $T_{mo}$ よりも高温度になるためであると考えている。

Grugelらの実験結果はCahnの仮説と良い一致を示しているが、これまで金属(合金)の融液に関してぬれの遷移温度が実証された例はない。またAl-In合金において $L_2$ 相が固相にぬれるという報告は従来なされておらず、逆にTable 4.1に示したようにAl-In合金の界面エネルギーの大きさを比べると $\gamma_{SL_2} > \gamma_{SL_1} + \gamma_{L_1L_2}$ となって他の偏晶合金と同様、$L_2$ 相は固相をぬらさない。

## 8.3 偏晶凝固機構

従来、Al-In合金とCu-Pb合金とでは、その偏晶凝固組織形態が非常に異なっており、しかもAl-In合金では低凝固速度で規則的な繊維状複合組織が得られるのに対し、Cu-Pb合金では逆に高凝固速度でロッド状（実際はロッド状ではなく、不規則な形状の断面をもった連続体）複合組織が得られることから各々が全く別の機構で偏晶凝固すると考えられてきた。

本研究においては前章までにアルミニウム基ならびに銅基偏晶合金の凝固組織形態とそれらの形成過程について詳細に調べた結果を報告した。確かにアルミニウム基合金と銅基合金とでは偏晶凝固組織形態、特に$L_2$相の形状と分布の様子は異なっている。しかし、本研究で示したように凝固条件の変化に伴う偏晶凝固組織形態の変化の挙動には、かなり共通した点が見出される。まず非常に高いG/R値（非常に小さな凝固速度）のもとで一方向凝固した場合に、$L_2$相が固相中に取り込まれなくなる傾向にあることである。すなわちCu-Pb合金においてはそれがPb富の領域とCu富の領域とからなるバンド状偏析組織形成の原因となり、Al-Bi、Al-Pb合金では凝固界面において$L_2$相が排除され、全く$L_2$相が取り込まれていないAl単相の領域が形成される原因となる。次に高凝固速度での成長挙動であるが、Cu-Pb合金では凝固方向に伸長した不規則な形状の$L_2$相の複合組織となるのに対し、Al-In合金の場合には$L_2$相が細かい粒状を呈してAlマトリクス中に分散する。しかしいずれの合金においても高凝固速度で一方向凝固した場合には偏晶凝固界面は乱れたセル状を呈し、セル組織の深いくぼみに$L_2$相が取り込まれて複合成長が行われる。

またアルミニウム基偏晶合金およびCu-Pb合金のいずれにおいても偏晶

反応により分離生成した$L_2$相は固相をぬらさないと考えられる。 Table 4.1に示したように S, $L_1$, $L_2$ 3相間の界面エネルギーバランスはいずれの合金においても $\gamma_{SL_2} > \gamma_{SL_1} + \gamma_{L_1L_2}$ となり、このことは固相と$L_2$相との間にぬれが生じなくともAl-In、Al-Bi合金などに見られるような規則的な繊維状複合組織の形成が可能であることを示している。 さらにAl-In合金とCu-Pb合金との偏晶凝固組織形態の差をGrugelらが示したような$L_2$相と固相とのぬれの有無、すなわち界面エネルギーバランスの不等号の向きに求めることができないことを意味している。

アルミニウム基合金とCu-Pb合金の偏晶凝固組織形態の差の原因を明らかにするために次のような検討を行った。

① $\gamma_{SL_1}$, $\gamma_{SL_2}$, $\gamma_{L_1L_2}$ の相対的な大きさについて

Table 4.1に示された各相間の界面エネルギーの値を3種類の界面エネルギーの相対的な大きさとしてTable 8.1の様に整理した。 アルミニウム基合金とCu-Pb合金とでは $\gamma_{L_1L_2}/\gamma_{SL_1}$ あるいは $\gamma_{L_1L_2}/\gamma_{SL_2}$ に大きな差が見られ、アルミニウム基合金に比べCu-Pb合金の $\gamma_{L_1L_2}$ がかなり小さいことがわかる。 これは、主としてCu-Pb合金において$L_1$相と$L_2$相の組成差が小さいことに起因すると考えられ、また $\gamma_{L_1L_2}$ が小さいほど凝固界面で排出された$L_2$相成分の凝集するための障害が小さいと考えられる。

Table 8.1 Relative values of interfacial energies in monotectic alloys.

| Alloy | $\gamma_{L_1L_2}/\gamma_{SL_1}$ | $\gamma_{SL_2}/\gamma_{SL_1}$ | $\gamma_{L_1L_2}/\gamma_{SL_2}$ |
|---|---|---|---|
| Al-Pb | 0.92 | 2.2 | 0.42 |
| Al-Bi | 0.38 | 1.4 | 0.26 |
| Al-In | 0.28 | 1.5 | 0.18 |
| Cu-Pb | 0.024 | 1.2 | 0.019 |

② *Dihedral angle* と$L_2$相の体積率について

Figure 8.6にAl-In合金[58]、Fig. 8.7にCu-Pb合金[59]における *dihedral angle* の温

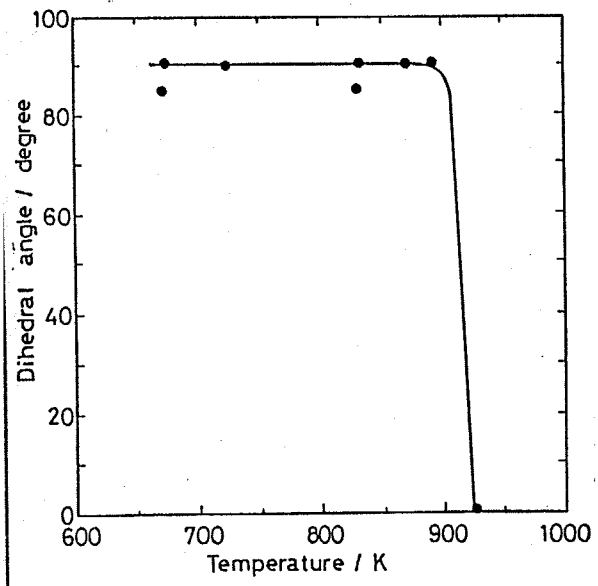



Fig. 8.6 Temperature dependence of dihedral angle in Al-In alloys.(58)

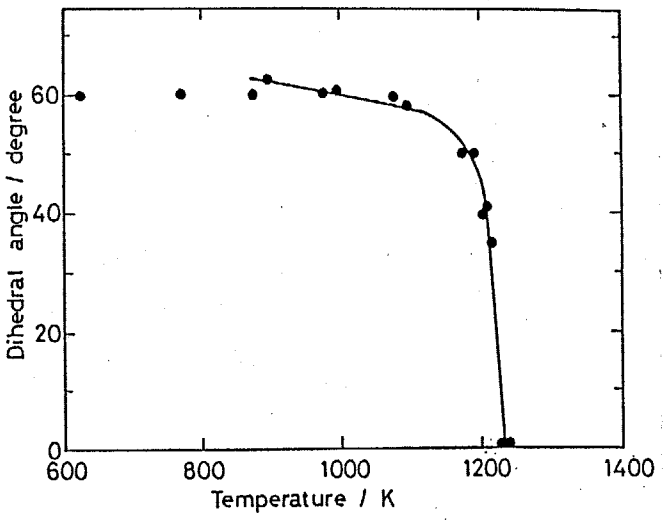



Fig. 8.7 Temperature dependence of dihedral angle in Cu-Pb alloys.(59)

度変化を示す。 Al-In合金では$L_2$相とAl固相との dihedral angle が約90°であるのに対してCu-Pb合金のそれは60°と小さい。 Dihedral angleが小さいほど$L_2$相は固相のすき間にぬれ広がりやすいと考えられる。

アルミニウム基偏晶合金では偏晶点が低組成側に位置するため、偏晶凝固により分離生成する$L_2$相の体積率が小さく、最大のAl-In合金でもその体積率は0.1以下である。 一方、Cu-Pb合金では偏晶点が36 mass% Pb組成と高く、偏晶凝固によって分離生成する$L_2$相の体積率も約0.4と大きい。 Figure 8.8 (a)および(b)に示すように一方向凝固した試料の横断面組織を比べてみると、Al-In合金では偏晶セル境界に沿って形成されている$L_2$相は不連続で、かつレンズ状の形態を呈しているのに対し、Cu-Pb合金では偏晶セル境界に沿って$L_2$相がフィルム状に広がり連続している。これはCu-Pb合金の$L_2$相の方が、固相のすき間にぬれ広がりやすいことを示している。

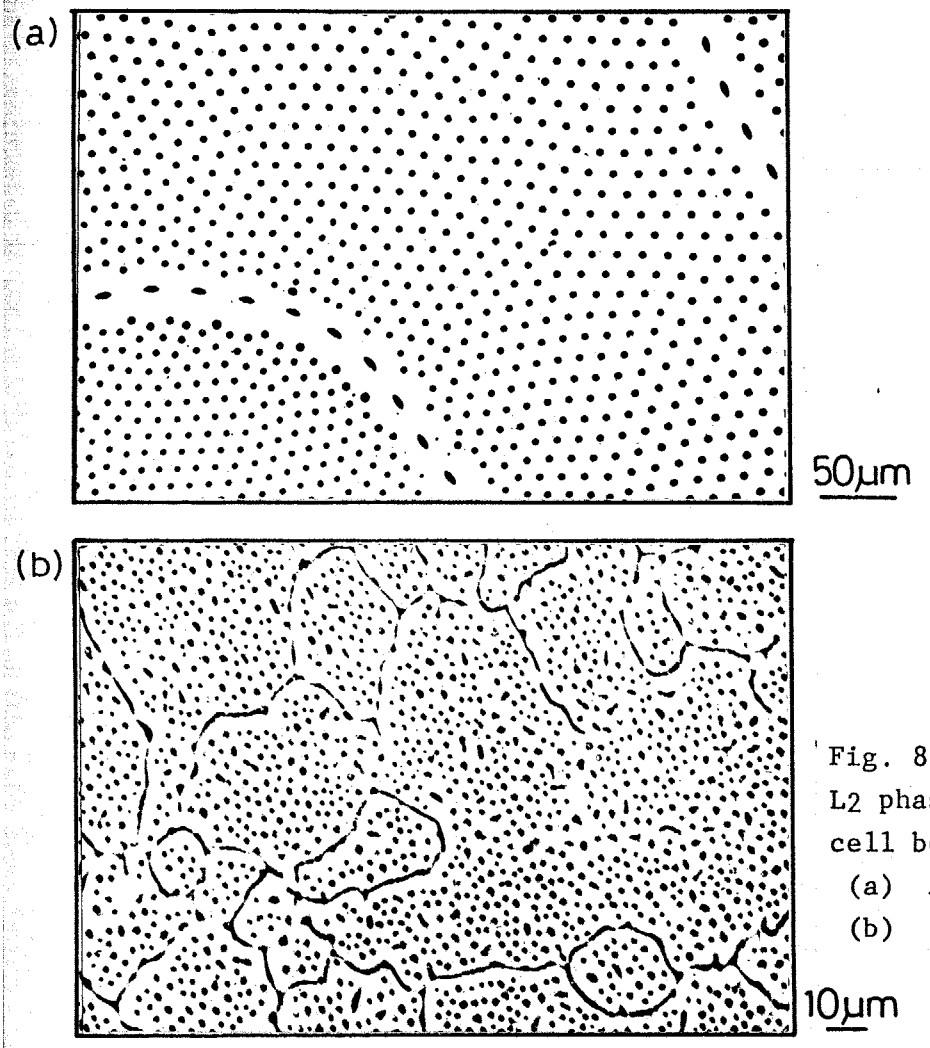



Fig. 8.8 Morphology of L2 phase at the monotectic cell boundaries.
(a) Al-In alloy.
(b) Cu-Pb alloy.

③ 第三元素添加による *miscibility gap* の組成域の変化

Cu-Pb 合金に Al や Zn などの第三元素を添加するとアルミニウム基偏晶合金と同様の組織形態へと変化する。 Al や Zn の添加により偏晶点は低鉛組成側に移動し、$L_2$ 相の組成はさらに高鉛側へ移って *miscibility gap* の組成範囲は拡大する。 *Miscibility gap* の組成範囲の拡大、すなわち $L_1$ 相と $L_2$ 相の組成差の増加は $\gamma_{L_1L_2}$ の増大に対応する。 また Table 8.2 は Cu-Pb-Zn 合金の *dihedral angle* の Zn 組成による変化を示したもので、Zn 量の増加に伴い *dihedral angle* が大きくなる。[60] これは $\gamma_{SL_2}$ の増加に対応する。 $\gamma_{L_1L_2}$ および $\gamma_{SL_2}$ の増大 ならびに *miscibility gap* の拡大に伴う偏晶反応により分離生成する $L_2$ 相の体積率の減少は Cu-Pb 合金型から

Table 8.2 Change in dihedral angle with Zn composition in Cu-Pb alloys.(60)

| Composition | Dihedral angle (degree) |
|---|---|
| Cu-1mass%Pb | 60 |
| Cu-3mass%Pb | 70 |
| Cu-3mass%Pb-2mass%Zn | 70 |
| Cu-3mass%Pb-9mass%Zn | 80 |

Al-In合金型への状態図の変化に対応している。

以上述べたことから偏晶凝固機構を次のように考えた。

偏晶反応温度において偏晶組成の合金融液 $L_1$ 相から固相と $L_2$ 相が同時に分離生成するが、この $L_2$ 相は固相-液相界面、すなわち偏晶凝固界面のごく近傍に固相にぬれないで微小滴状に生成する。 偏晶組成が低組成で、かつ *miscibility gap* の組成範囲が広い Al-Bi 合金や Al-Pb 合金においては偏晶凝固界面前方への溶質の濃化の程度は小さく $10^{10}$ Ks/m² 程度の G/R 値においても平滑な固相-液相界面が安定して得られる。 固相-液相界面近傍に形成した $L_2$ 相の成長と粗大化の挙動は、液相中の溶質元素の拡散速度が合金元素によってそれほど変わらないため[61][62]、主として $L_1$-$L_2$ 相間の界面エネルギー $\gamma_{L_1L_2}$ の大きさと偏晶凝固により分離生成する $L_2$ 相の体積率の大きさに依存する。 Al-Bi 合金や Al-Pb 合金においては生成する $L_2$ 相の体積率が非常に小さく、また $\gamma_{L_1L_2}$ の値が大きいため固相-液相界面での $L_2$ 相の凝集が起こりにくい。 このような条件のもとでは $L_2$ 相の微小液滴は *particle pushing* 現象により平滑な固相-液相界面により排除される。 排除された $L_2$ 相液滴は偏晶セル境界や成長界面外周の鋳型壁などに集積して凝集し、その結果、偏晶セル粒内に $L_2$ 相が取り込まれていない Al 単相の組織が成長する。

Al-In 合金は偏晶組成がアルミニウム基偏晶合金中最大であり、本実

験における$10^9 \sim 10^{10}$ Ks/m$^2$のG/R値では平滑な固相-液相界面上にくぼみが規則的に形成される。　この固相-液相界面上に規則的に配列して形成するくぼみは偏晶凝固によって分離生成した微小滴状の$L_2$相が凝集するための有効なサイトとして働く。　一旦、このような場所に$L_2$相が集積すれば、くぼみの位置に形成したこれら既存の$L_2$相へその後の偏晶反応により分離生成した$L_2$相成分はデポジットする。　従って、この$L_2$相成分のデポジットの速度と固相の成長速度（マトリクスへの晶出成分のデポジット速度）が釣合うような凝固条件では規則的な繊維状複合組織となる。　Al-Bi合金やAl-Pb合金でも平滑な固相-液相界面上に規則的にくぼみが発生するような凝固条件のもとでは同様に繊維状複合組織が形成される。　またAl-Bi、Al-Pb二元合金では平滑な固相-液相界面が得られ、$L_2$相の取り込みが起こらないような高G/R値の条件においても微量のFeを添加して、固相-液相界面に規則的なくぼみを形成させることにより繊維状複合組織を得ることができる。

一方、Cu-Pb合金では偏晶反応によって分離生成する$L_2$相の体積率が他の偏晶合金に比べ非常に大きく、偏晶凝固界面における溶質の濃化が著しい。　しかも$\gamma_{L_1L_2}$がアルミニウム基偏晶合金に比べ1オーダー近く小さいため固相-液相界面前方における$L_2$相の凝集は容易である。　従って、極めて大きな凝固速度で一方向凝固を行わない限り$L_2$相液滴は互いに凝集し、粗大化して部分的に凝固界面を覆うようになる。　低凝固速度で一方向凝固する場合には、偏晶凝固によって分離生成した$L_2$相の多くは*particle pushing*現象により成長界面前方に運ばれるが、すぐに凝集、粗大化して主として試料外周部に凝集相を形成し、また一部の$L_2$相は界面の乱れの部分に取り込まれる。　このようにCu-Pb合金においては偏晶凝固界面前方で、急速に$L_2$相同士の凝集と粗大化が生じるため低凝固速度で一

方向凝固した場合、アルミニウム基偏晶合金に見られるような定常的な拡散支配の偏晶複合組織の成長は起こり得ず、Cu-Pb合金特有の粗大で不規則な形状をしたPb相の分散組織やマクロ的な偏析組織を呈する。

凝固速度が非常に大きな場合には、アルミニウム基、銅基偏晶合金いずれの合金においてもその固相－液相界面が細かく不規則に乱れるため、$L_2$相は界面上の特定の位置へ凝集しないうちに乱れた固相の凹部に取り込まれる。　この際、アルミニウム基偏晶合金では$L_2$相の体積率が小さく、かつ固相とのぬれが悪いため、$L_2$相は固相の深いセル溝の中に粒状で不連続に取り込まれる。　Cu-Pb合金の場合には$L_2$相の体積率が大きく、かつ$L_2$相は固相のすき間にぬれ広がりやすいため細かく乱れたセル組織の溝に連続体として取り込まれる。　その結果、$L_2$相は不規則に枝分かれした形態を呈する。

このように偏晶凝固の機構は"固相にぬれずに生成した$L_2$相が成長界面に取り込まれる過程"であり、アルミニウム基および銅基偏晶合金のいずれにおいても基本的には同じである。　これらの合金の間に見られる凝固組織形態の違いは主として偏晶凝固界面における$L_2$相の凝集のしやすさの差に起因し、それは偏晶反応により分離生成する$L_2$相の体積率や$L_1$相と$L_2$相との間の界面エネルギーの大きさに支配される。

過偏晶組成合金においては、偏晶凝固に先立ち*miscibility gap*で$L_2$相が分離生成する。　これらの$L_2$相は$L_1$相に比べ密度が大きいため$L_1$相中を沈降し、その過程で合体、粗大化を繰返し、そして成長界面に捉えられる。　その結果、過偏晶合金の凝固組織はFig. 3.3およびFig. 5.3に示したように偏晶複合組織に*miscibility gap*で分離生成した$L_2$相の分散組織を重ね合わせたものとなる。　しかしCu-Pb合金のように*miscibility gap*が低い合金を急速に一方向凝固した場合には過偏

晶組成の合金であっても偏晶組成合金と同様の偏晶複合組織が形成される。　これは miscibility gap で分離生成した $L_2$ 相が互いに凝集して著しく粗大化しないうちに偏晶凝固界面に連続して捉えられるためである。

# 第9章　総　括

従来、固溶体合金の凝固ならびに共晶合金や包晶合金の凝固に関しては多くの研究が行われてきたが、偏晶合金の凝固に関する研究はその組織制御が非常に困難なことから極めて少ない。　また偏晶合金を一方向凝固することにより、いくつかの合金において第二相が凝固方向に整列した偏晶複合組織が得られることが報告されているもののそれらの組織が得られる凝固条件は研究者によって異なっており、その凝固機構に関する考え方もまちまちで偏晶凝固組織形態とその形成過程について明確な解釈を与えるに至っていない。　偏晶合金はその組織制御が可能になれば優れた機能材料としての特性が期待されるが、現段階ではその凝固挙動に関する知見が著しく不足しており、偏晶合金の凝固に関する基礎的な研究が必要である。　本研究は、多くの偏晶合金の中でも材料としての特性が期待されているアルミニウム基合金および銅基合金の偏晶凝固挙動を詳細に調べ、これらの合金における偏晶複合組織形成のための凝固条件、凝固組織形態に及ぼす第三元素の影響、偏晶凝固組織の形成過程および重力偏析の挙動を明らかにして、偏晶合金の組織制御を可能にするとともに統一した偏晶凝固機構を解明することを目的として行った。

第1章「緒　論」では、偏晶合金の凝固に関する従来の研究を紹介し、研究の現状とその問題点を指摘するとともに本研究の目的と意義について述べた。

第2章「自由凝固したAl-In合金およびCu-Pb合金の偏晶凝固」

では、偏晶、過偏晶および亜偏晶組成のAl-InならびにCu-Pb合金を自由凝固し、各合金の偏晶凝固組織形態を明らかにするとともに、その凝固の途中で合金を水中急冷し、偏晶凝固の各段階を再現して偏晶凝固組織の形成過程を調べた。

偏晶あるいは過偏晶組成合金における偏晶凝固は、晶出した固相が同時に分離生成する$L_2$相を包含しながら球状に成長することによって進行する。　その結果、$L_2$相は固相の中心から放射状に分布し、偏晶凝固特有の組織形態を呈する。　Al-In合金では、In富な$L_2$相がAl固相中に粒状あるいは棒状の形態で微細かつ規則的に配列し、またその分布の様式は凝固終了後もあまり変化しない。　一方、Cu-Pb合金の場合にはCu固相中のPb富な$L_2$相の形態とその分布は不規則であり、また偏晶凝固区間中およびその後の冷却過程における$L_2$相の凝集と粗大化による$L_2$相の分布挙動の変化が顕著である。　亜偏晶組成合金の場合には、まず初晶がデンドライト状に晶出するため、続いて偏晶反応により晶出する固相は、残留融液中に新たに核生成することなく、これら既存の初晶デンドライト上にデポジットし、$L_2$相は主としてデンドライトアーム間隙やセル間隙に分布する。　従って、亜偏晶組成合金の偏晶凝固組織は初晶の形態や大きさ、分布に依存し、本質的な偏晶凝固は行われない。

第3章「一方向凝固したAl-In合金の偏晶凝固組織とその形成機構」では、偏晶組成のAl-17.5 mass% In合金を異なった温度勾配のもと種々の凝固速度で一方向凝固し、偏晶凝固組織形態と凝固条件との関係を調べた。　次にこれらの合金を成長途中で急冷し、偏晶凝固界面形態の観察を行って、種々の凝固条件における偏晶複合組織の形成過程を調べた。　さらに偏晶複合組織の熱的安定性を調べ、偏晶凝固終了後の冷却過程における$L_2$相の形態変化を考慮してAl-In合金の偏晶

凝固組織の形成機構について検討した。

温度勾配が一定の場合、凝固速度の上昇に伴って偏晶凝固組織は、Alマトリクス中に繊維状の$L_2$相が規則的に配列した繊維状複合組織、径の等しい球状の$L_2$相粒子が凝固方向に垂直ならびに平行な方向に規則的に配列した粒子状複合組織、Alマトリクス中に細かい$L_2$相粒子がランダムに分散した組織へと変化する。　温度勾配が大きくなるとともに各々の組織が得られる臨界の凝固速度は高凝固速度側へ移行し、温度勾配と凝固速度の比、すなわちG/R値が約$1\times10^9$ Ks/m²以上の凝固条件で一方向凝固した場合に繊維状あるいは粒子状の$L_2$相が規則的に配列した偏晶複合組織が形成する。

繊維状複合組織は約$2\times10^9$ Ks/m²以上のG/R値で得られ、この場合、偏晶凝固界面はほぼ平滑で、繊維状$L_2$相の先端がわずかに液相側に突出していた。　G/R値が$1\times10^9$ Ks/m²近傍では、成長界面のゆらぎが大きくなり、固-液界面に発生したくぼみに偏晶凝固により分離生成した$L_2$相成分が凝集してろうと状の$L_2$相を形成する。　これらの$L_2$相は一定の間隔で断続的にAl固相中に取り込まれ、その後凝固界面後方で球状化して球状$L_2$相粒子の規則配列組織となる。　G/R値が$10^8$ Ks/m²のオーダーでは固-液界面は不規則に乱れ、その乱れた界面に$L_2$相粒子がランダムに取り込まれることによって凝固が進行し、規則的な偏晶複合組織は形成しない。

$L_2$相繊維は偏晶温度近傍の温度に加熱保持されると周期的にくびれ、分断して球状化し、成長方向に平行ならびに垂直な方向に等間隔で配列した球状の$L_2$相粒子の規則配列組織へと変化する。　この形状変化は径の小さな$L_2$相繊維ほど著しく、このような現象は偏晶凝固終了後の高温での冷却過程において同様に起こる。　従って比較的小さなG/R値において形成される径の小さな$L_2$相繊維が、その後の冷却過程において

偏晶凝固界面後方で形状変化することによっても粒子状複合組織が形成する。

第4章「アルミニウム基偏晶合金の凝固機構」では、偏晶組成が極めて低組成で、偏晶凝固によって生成する$L_2$相の体積率が小さいAl-Bi、Al-Pb二元合金ならびにそれらを組合わせたAl-Bi-Pb三元合金の一方向凝固組織および偏晶凝固界面形態の観察を行い、偏晶複合組織形成のための凝固条件について調べた。　またAl-Bi二元合金に微量の鉄を添加することにより固-液界面形態を変化させて組織形態の遷移のための凝固条件を調べ、Al-Bi合金の偏晶凝固組織の変化と凝固界面形態の変化との関係を明確にし、Al-In合金をも含めてアルミニウム基偏晶合金の凝固機構について検討した。

Al-Bi、Al-Pb二元合金およびAl-Bi-Pb三元合金の偏晶凝固組織形態は温度勾配と凝固速度の比、G/R値に依存して次のように変化する。Al-Bi合金では$5\times10^9$ Ks/m²、Al-PbおよびAl-Bi-Pb合金では$2\times10^9$Ks/m²以上のG/R値においてAlマトリクス中に繊維状$L_2$相が広い間隔で配列した領域と$L_2$相繊維は形成されずにAl単相が成長している領域とが共存して観察される。　G/R値がわずかに減少し、Al-Bi合金では約$(1\sim5)\times10^9$ Ks/m²、Al-PbおよびAl-Bi-Pb合金では約$(1\sim2)\times10^9$ Ks/m²のG/R値で凝固すると、Al-In合金の場合と同様に、Alマトリクス中に繊維状$L_2$相が規則的かつ密に配列した繊維状複合組織が形成する。　また繊維状複合組織は偏晶凝固終了後の冷却過程においてくびれ、分断し、球状化して粒子状複合組織へと変化する。　いずれの合金においてもG/R値が$10^9$ Ks/m²より小さい場合には、Alマトリクス中に粒状あるいは短い棒状の$L_2$相がランダムに分散した組織となる。

高G/R値の凝固条件で一方向凝固したアルミニウム基合金の偏晶凝固機構は次のように説明できる。　偏晶凝固により生成する$L_2$相は同時に晶出す

る固相にぬれない形で生成する。　そのため平滑な固-液界面が安定して得られる高G/R値の凝固条件のもとではL2相はparticle pushing現象により凝固界面によって押し上げられ、Al固相中に取り込まれない。　従ってAl単相からなる凝固組織が形成する。　G/R値がわずかに低下し、固-液界面にくぼみが規則的に生ずると、L2相の有効な生成場所が与えられる。　一旦このような場所にL2相が形成されれば、その後の偏晶反応によって分離するL2相成分はくぼみの位置に生成した既存のL2相上にデポジットする。　Al固相の成長速度とL2相成分のデポジットの速度が釣合う凝固条件においてはL2相は凝固方向に沿って長く成長し、繊維状複合組織が形成する。

アルミニウムへの微量の鉄の添加は、固-液界面前方への溶質鉄の濃縮による組成的過冷却を生じさせ、平滑な固-液界面を得るための臨界G/R値を上昇させて高G/R値のもとでのくぼみ組織の形成を促進する。　そのため鉄を添加したAl-Bi合金ではAl-Bi二元合金に比べ、より高いG/R値において繊維状複合組織が得られる。

第5章「一方向凝固したCu-Pb合金の偏晶凝固組織とその形成機構」では、30～56 mass% Pb組成の合金を種々の温度勾配および凝固速度で一方向凝固し、偏晶凝固組織形態に及ぼす組成、凝固速度ならびに温度勾配の影響について調べた。　さらにこれらの合金を一方向凝固の途中で急冷し、種々の凝固条件における偏晶凝固界面形態を観察してCu-Pb合金の偏晶凝固機構について検討した。

鉛30～56 mass%組成のCu-Pb合金を高凝固速度で一方向凝固すると、合金組成に応じて組織は次のように変化する。　すなわち亜偏晶組成のCu-30 mass% Pb合金では不定形のPb相がCuデンドライトのセルおよびアーム間隙に分布した組織となる。　偏晶組成のCu-36 mass% Pb合金では、凝固方向に伸びた直線性の低い連続したPb相がCuマトリクス中に配列した不

規則偏晶複合組織となる。　凝固速度が上昇するに従って不規則偏晶複合組織が得られる合金組成範囲は亜偏晶側および過偏晶側に拡張する。一方、過偏晶組成のCu-56 mass%Pb合金では、不規則偏晶複合組織中に粗大なcap状のPb相が分散した組織となる。　不規則偏晶複合組織はある臨界の凝固速度以下では得られなくなり、粗大で不定形のPb相の分散組織となる。　6000 K/mの比較的高い温度勾配のもとでは、$11.1\times10^{-6}$ m/s以下の小さな凝固速度で、Pb富な領域とCu富の領域とが周期的に繰返すバンド状組織が形成される。　しかし、温度勾配が2000 K/mの場合にはバンド状組織は形成されず、粗大で不定形のPb相の分散組織となった。

偏晶凝固により分離生成するPb富な$L_2$相はCu固相をぬらさない。Cu-Pb合金においてはアルミニウム基偏晶合金に比べて$L_1$相-$L_2$相間の界面エネルギー$\gamma_{L_1L_2}$が小さく、かつ偏晶凝固によって生成する$L_2$相の体積率が大きいため偏晶凝固界面での$L_2$相の凝集と粗大化が著しい。　大きな凝固速度で一方向凝固される場合には、偏晶反応によって分離生成した$L_2$相は凝集する間もなく細かく乱れたCu固相のセル状界面の溝に取り込まれる。取り込まれた$L_2$相はCu固相の形状を縁どるように分布し、成長方向に沿って伸びた形態を示して、不規則偏晶複合組織を形成する。　凝固速度の低下に伴いCu固相のセル状組織は荒くなり、また分離生成した$L_2$相が凝集、粗大化する時間的余裕ができるため、成長方向に伸びた粗大なPb相の分散組織となる。　さらに凝固速度が小さくなると、あるいは温度勾配が大きくなると$L_2$相の多くは固相中に取り込まれず、固-液界面前方に排除されてそこで凝集、粗大化し、バンド状の偏析組織を形成する。

第6章「Cu-Pb合金の偏晶凝固組織形態に及ぼす第三元素の影響」では、Cu-Pb二元合金における偏晶凝固界面でのPb富な$L_2$相の凝集挙動と凝固界面形態に及ぼす第三元素の影響を調べるために、Al、Fe、Bi、Sn、

Zn および Si の6種類の元素を単独添加した Cu-Pb-X (X は任意の第三元素) を自由凝固させ、自由凝固組織における $L_2$ 相の形状と分布の挙動が第三元素によってどのように変化するか調べた。　次にその結果をもとにして自由凝固組織において $L_2$ 相の分散が特に微細となった Cu-Pb-Al、Cu-Pb-Zn および Cu-Pb-Si の三種類の三元偏晶合金について一方向凝固を行い、第三元素の添加に伴う偏晶凝固界面における固相の形状と $L_2$ 相の分布挙動の変化ならびに偏晶凝固組織形態の変化を調べた。

偏晶組成の Cu-36 mass% Pb 合金を自由凝固して得られる偏晶凝固組織には不規則に分布した $L_2$ 相 (Pb 相) の凝集相が観察されるが、この合金に3～5 mass% の Al を添加すると $L_2$ 相が非常に微細な粒状を呈し、$L_2$ 相の凝集が起こらなくなる。　また5～8 mass% Zn、2 mass% Si の添加によっても $L_2$ 相の形状と分布が微細になることが示された。

Cu-Pb 二元合金に Al、Zn、Si のような銅とは互いに固溶するが鉛とは互いにほとんど固溶しない第三元素を添加すると、Cu-Pb 合金の偏晶点は低鉛組成側に移行し、同時に $L_2$ 相中の Cu (α固溶体) の溶解度を低下させるため miscibility gap の組成範囲が拡大する。　そのため偏晶凝固に関与する3つの相、すなわち固相 S、$L_1$ 相、$L_2$ 相の各組成が変化して、偏晶凝固界面における各相間の界面エネルギーが変化すると考えられる。　Al、Zn、Si を各々単独添加した Cu-Pb 合金を一方向凝固することによって Cu-Pb-Al および Cu-Pb-Zn 合金において規則的な繊維状複合組織が得られ、Cu-Pb-Si 合金において棒状の $L_2$ 相の配列組織が得られた。

第7章「過偏晶合金の凝固」では、急冷凝固した過偏晶アルミニウム合金における第二相の分布挙動と冷却速度との関係ならびに急速一方向凝固した過偏晶 Al-Bi 合金における Bi 相の分布と重力偏析の挙動について調べた。また超音波振動撹拌による過偏晶合金融液の均質化および微小重力環

境下における過偏晶Al-In合金の凝固挙動について述べた。

比較的低組成の過偏晶合金であれば、均一液相温度から少量の合金融液を抜熱能力の優れた鋳型に鋳造し、急冷凝固することによってAlマトリクス中にmiscibility gapで分離生成した第二相（$L_2$相）粒子が均一微細に分散した組織が得られる。　$L_2$相粒子の分散の程度は、二液相分離温度範囲を通過する際の平均冷却速度が大きいほど微細になる。

過偏晶合金の凝固に際して生じる著しい重力偏析は、偏晶凝固に先立ちmiscibility gapで分離生成した$L_2$相が二液相分離温度範囲を冷却される間に$L_2$相同士の衝突、合体により粗大化し、$L_1$相と$L_2$相の密度差に起因するストークスマイグレーションによって粗大化した$L_2$相粒子が$L_1$相中を沈降することによって生じる。

過偏晶組成のAl-30mass%In合金を重力によるじょう乱が起こらない微小重力環境のもとで溶解・凝固することによりAlマトリクス中にIn相粒子が均一微細に分散した複合組織材料の製作を試みた。　超音波振動撹拌装置付溶解炉を搭載したTT500A型ロケットの打上げにより得られた360sの$10^{-4}g$（gは重力加速度）の微小重力下で、Al-30mass%In合金を溶解・冷却凝固させた。　微小重力下で合金を撹拌しながら溶解することにより、短時間に均一合金融液を得ることができた。　本実験により、従来の宇宙実験材料に比べてより良好な合金化が達せられたが、それと同時に微小重力下では対流などによる融液の流動が抑えられるため、溶融金属と試料容器とのぬれの現象が顕著に現われ、微小重力下特有の偏析を呈することが示された。

第8章「偏晶凝固機構」では、従来提唱された偏晶凝固機構を概説した。　次に本研究で明らかにされたアルミニウム基合金および銅基合金の偏晶凝固組織形態ならびにその形成過程に見られる共通点と相違点を示し、それらと偏晶凝固界面における固相S、$L_1$液相、$L_2$液相3相間

の界面エネルギーバランスとの対応性について検討した。　さらに第三元素添加によって起こるCu-Pb合金型からAl-In合金型への偏晶凝固組織形態の変化の要因を明らかにして、偏晶合金全般に適用できる偏晶凝固機構について検討を行った。

従来、アルミニウム基の偏晶合金であるAl-In合金と銅基の偏晶合金であるCu-Pb合金とでは、その偏晶凝固組織形態ならびにその凝固速度依存性が非常に異なっていることから、Al-In合金の場合には偏晶反応により分離生成した$L_2$相が固相をぬらすのに対して、Cu-Pb合金の場合には$L_2$相が固相をぬらさないため、各々が全く別の機構で偏晶凝固すると考えられてきた。　しかし凝固条件の変化に伴う凝固組織形態の変化の挙動にはアルミニウム基合金、銅基合金にかなりの共通点が見出された。　また偏晶凝固界面における固相S、$L_1$液相、$L_2$液相3相間のエネルギーバランスを調べた結果、いずれの合金においても偏晶反応により分離生成した$L_2$相は固相をぬらさないことが明らかになった。

Cu-Pb合金はAl-In合金に比べ偏晶点組成が高組成側に位置しており、*miscibility gap*の組成範囲が狭いため、偏晶反応によって分離生成する$L_2$相の体積率が大きい。　またCu-Pb合金はAl-In合金に比べ、$L_1$相と$L_2$相との間の界面エネルギー値が大きく、かつ*dihedral angle*も小さいため$L_2$相の凝集と粗大化が起こりやすい。　Cu-Pb二元合金にAl, Zn, Siなどの第三元素を添加すると、偏晶凝固によって分離生成する$L_2$相の体積率が減少し、$L_1$相-$L_2$相間の界面エネルギーが増大して、その偏晶凝固組織形態がCu-Pb合金型からAl-In合金型へと変化する。

偏晶凝固の機構は、"固相にぬれずに生成した$L_2$相が成長界面に取り込まれる過程"であり、アルミニウム基偏晶合金および銅基偏晶合金のいずれにおいても基本的には同じである。　両合金の間に見られる凝固組

組織形態の違いは、主として偏晶凝固界面における$L_2$相の凝集のしやすさの差に起因し、これは偏晶反応により分離生成する$L_2$相の体積率や$L_1$相と$L_2$相との間の界面エネルギーの大きさに支配される。

# 参考文献


(1) 澤岡 昭：日本化学会第45春季年会 講演予稿集Ⅲ，(1982)，1436.

(2) 荒木 透，大刀川 恭治，松尾 茂，戸叶 一正，和田 仁：第一回宇宙実験研究者全体会議予稿集，宇宙開発事業団，(1980)，51.

(3) 雄谷重夫，神尾彰彦：日本金属学会誌，33 (1969)，60.

(4) J.D.Livingston and H.E.Cline : Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), 351.

(5) R.N.Grugel and A.Hellawell : Met. Trans., 12A (1981), 669.

(6) R.A.Parr and M.H.Johnston : Met. Trans., 9A (1978), 1825.

(7) R.N.Grugel and A.Hellawell : Met. Trans., 13A (1982), 493.

(8) G.A.Chadwick : Brit. J. Appl. Phys., 16 (1965), 1095.

(9) J.W.Cahn : Met. Trans., 10A (1979), 119.

(10) C.Potard : Proc. of 3rd European Symp. on Material Science in Space, Grenoble 24-27 April 1979-ESA SP 142.

(11) B.Derby and J.J.Favier : Acta Met., 31 (1983), 1123.

(12) N.Eustathopoulos, D.Chatain and C.Vahlas : Scripta Met., 18 (1984), 1.

(13) B.Derby, D.Camel and J.J.Favier : J. Cryst. Growth, 65 (1983), 280.

(14) B.Toloui, A.J.Macleod and D.D.Double : Conference In situ Composites , Boston, U.S.A., (1981).

(15) B.Vinet and C.Potard : J. Cryst. Growth, 61 (1983), 355.

(16) Metals Handbook Committee, Metals Handbook , ASM, 8 (1973).

(17) R.J.Knight, Che-Yu Li and C.W.Spencer : Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), 19.

(18) W.A.Tiller : Liquid Metals and Solidification , ASM, Cleveland, Ohio, (1958), 276.

(19) K.A.Jackson and J.D.Hunt : Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), 1129.

(20) M.C.Flemings : Solidification Processing , McGraw-Hill, New York, (1974), 93.

(21) R.Elliott : Eutectic Solidification Processing , Butterworths, (1983), 337.

(22) S.Marich : Met. Trans., 1 (1970), 2953.

(23) S.Marich and D.Jaffrey : Met. Trans., 2 (1971), 2681.

(24) Lord Rayleigh : Lond. Math. Soc. Proc. 10 (1879),4.

(25) T.F.Marinis and R.F.Sekerka : Proc. of In situ composites IV, (1981), 315.

(26) L.F.Mondolfo : Aluminum Alloys : Structure and Properties, (1976).

(27) 高橋恒夫，神尾彰彦，小島 陽 ， グェン·アン·チュン ：軽金属, 20 (1970), 611.

(28) 高橋恒夫，神尾彰彦，小島 陽 ， グェン·アン·チュン ：軽金属, 21 (1971), 463.

(29) Hansen : Constitution of binary alloys , McGraw-Hill, New York, (1958).

(30) 井上 敏 ，小谷正雄，玉虫文一 ，富山小太郎 編集 ：岩波理化学辞典 ， 岩波書店，(1958), 62.

(31) D.Chatain, C.Vahlas and Eustathopoulos : Acta Met., 32 (1984), 227.

(32) D.R.Uhlmann and B.Chalmers : J. Appl. Phys., 35 (1964), 2986.

(33) L.R.Morris and W.C.Winegard : J. Cryst. Growth, 5 (1969), 361.

(34) W.Claus and L.Hermann : Metallwirtsch., 18 (1939), 957.

(35) W.Claus : Metallwirtsch., 13 (1934), 226.

(36) 渡辺久藤 ， 佐藤英一郎 ：実用合金状態図説，日刊工業新聞社，

.( 1966 ).

( 37 ) M.L.Mackay, L.J.Gawley and G.R. Kingsbway : automotive engineering, 113 ( 1976 ), 1.

( 38 ) 平野勝彦 , 津田尚克 , 田辺 明 : 軽金属学会第49回講演概要, ( 1975 ).

( 39 ) 池田徹之 , 西 成基 : 日本金属学会誌 , 46 ( 1982 ), 645.

( 40 ) W.T.Anderson : TRW 22457-6017-RU-00, ( 1975 ).

( 41 ) L.L.Lancy and C.Y.Ang : NASA SP-412, ( 1977 ), 403.

( 42 ) K.Löhberg and V.Dietl : NASA TM 78125, ( 1977 ), VIII-1.

( 43 ) S.H.Gells and A.J.Markworth : NASA TM 78125, ( 1977 ), VI-1.

( 44 ) S.H.Gells and A.J.Markworth : AIAA Journal, 16 ( 1978 ), 431.

( 45 ) H.M.Steeg : Final report project TEXUS-I, ( 1978 ).

( 46 ) H.Fredriksson : Final report project TEXUS-II, ( 1978 ), 146.

( 47 ) T.Carlberg and H.Fredriksson : Met. Trans., 11A ( 1980 ), 1665.

( 48 ) P.F.Clancy : Proc. of the 4th European Symposium on Material Science under Micro-gravity , ( 1983 ), 99.

( 49 ) International critical table , 3 ( 1928 ).

( 50 ) U.Lindborg and K.Torssell : Trans. Met. Soc. AIME, 242 ( 1968 ), 94.

( 51 ) 野口精一郎ら : 液体金属の構造と物性 , 日本金属学会 , ( 1971 ).

( 52 ) 宇宙開発事業団 : NASDA-PSPC-2769 成果報告書 , SS58-105 ( 1983 ).

( 53 ) Yu.V.Naidich and G.A.Kolesnichenko : Phenomena in metallurgical process. Proc. of International Conference , ( 1965 ), 218.

( 54 ) S.H.Gells, A.J.Markworth and C.E.Mobley : Proc. of the 4th European Symposium on Material Science under Micro-gravity , ( 1983 ), 307.

(55) A.Kneissl and P.Pfefferkorn : ibid., 55.

(56) B.Derby : ibid., 277.

(57) J.W.Cahn : J. Chem. Phys., 66 (1977), 3667.

(58) N.Eustathopoulos, L.Coudurier, J.C.Joud and P.Desre : J. Cryst. Growth, 33 (1976), 105.

(59) N.Euststhopoulos, L.Coudurier, J.C.Joud and P.Desre : J. Chimie Phys., 71 (1974), 1465.

(60) C.S.Smith : Trans. AIME, 175 (1948), 15.

(61) 江島辰彦，山村力，高野成，本田立也：日本金属学会誌，42 (1978), 453.

(62) 江島辰彦，山村力，内田直人，松崎温，二階堂勝：日本金属学会誌，44 (1980), 316.

# 謝　辞

卒業研究学生として本学金属工学科　高橋・神尾研究室に所属して以来、ご指導、ご鞭撻下さいました金属工学科関係者の方々ならびに高橋・神尾研究室の皆様に深く感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり、高橋恒夫教授に多くの貴重なご助言および研究上の種々のご配慮を賜りました。　また神尾彰彦助教授には研究を行うにあたり直接ご指導していただき、さらには本論文をまとめる上で数々のご助言をいただきました。　ここに深く感謝し、お礼申し上げます。

数々の有益な議論をしていただき、日々鼓舞激励して下さいました手塚裕康技官に心から感謝いたします。

宇都宮武志氏（現、日新製鋼）、小野健二氏（現、日産自動車）ならびに末田外洋氏は、熱心に実験に協力して下さいました。　また本論文をまとめるにあたり、当研究室の村上雄助手、里達雄助手には数々の貴重なご助言と多くのお心遣いをいただきました。　さらに河合潤氏、今野秀人氏、土師純治氏をはじめとする研究室の多くの皆様がご協力下さいました。

これら多くの方々のご厚意に対し深く感謝し、お礼申し上げます。

昭和59年12月

東京工業大学

熊井真次