

技 術 資 料

UDC 669.14-412 : 620.184/.186 : 621.746.5 : 536.421.4

鑄塊の組織と凝固条件*

岡 本 平**

Relation between Structure of Ingot and Solidification Variables

Taira OKAMOTO

1. ま え が き

鑄塊は幾何学的形状が単純な鑄物であつて、主として塑性加工によつて最適形状に仕上げられ、のち熱処理によつて要求される性質が与えられるが、とくに鑄塊内に生じた欠陥は最終製品にまで受け継がれるので、鑄塊の品質をつねに最高になるよう管理する必要がある。一般に鑄塊は非金属介在物、収縮孔、ポロシティおよび亀裂がなく、そのうえ凝固組織はできるだけ等方性をもち、合金元素はできるかぎり均一に分布したものでなければならぬ。このような要求から、鑄塊を作る条件を管理するために、鑄塊組織と凝固条件との関連性を十分に理解しておくことが必要であろう。このような意味で、これまで得られた研究の成果をまとめておくことが必要である。すでに、この課題に対する成果の一部は浅野と松永¹⁾および鈴木²⁾の各氏によつてくわしく解説されているので、できるだけこれと重複しないように鑄塊、とくに合金鑄塊の組織と凝固条件との関連性についての成果をまとめてみる。この総括は本誌の性質上、とくに鋼塊組織を対象としたものでなければならぬが、その研究例は少ないので、凝固のさいに理論的には鉄と同じ挙動を示す立方晶構造の金属に対する結果を中心とすることをことわつておく。

2. ミクロ組織の形成

金属融液の凝固は結晶核生成とこの結晶核の成長との二過程からなつている。したがつて、凝固組織の形成はこれらの両過程と密接に関連する。ところが、結晶の成長形態はおもに成長過程に依存することが知られている。とくに結晶のミクロ組織は成長過程と密接に関連する。

2.1 固液界面の安定性

結晶の固液界面が平面状で、その界面に垂直な方向に熱流がある場合、純金属では、融液に向かつての温度こう配が正であれば、平面状界面が安定であり、負であれば

平面状界面は不安定となつて、デンドライトを形成することが古くから知られている。固溶体合金においては、温度こう配が正であつても平面状界面が安定とならない。これを説明するものとして組成的過冷説が提案された。これは 1950 年代の初期に RUTTER と CHALMERS が定性的に考え、これを TILLER と JACKSON が定量化したもの³⁾といわれている。この理論の骨子はすでに解説されている⁴⁾ので、ここではこれについて説明しない。

融液内の物質移動が拡散のみによるならば、組成的過冷を発生しない条件は、

$$\frac{G}{R} \cdot \frac{k_0}{1-k_0} \cdot \frac{D}{(-m)C_0} > 1 \dots \dots \dots (1)$$

によつて表わすことができる。ここで、 G は融液内での温度こう配、 R は結晶の成長速度、 k_0 は平衡分配係数、 D は融液内の溶質の拡散係数、 m は液相線こう配、 C_0 は合金の溶質含有量である。(1)式は界面前方の融液が液体として存在するほうが熱力学的に安定であることを示し、不等号が反対の場合には融液は固体として存在するほうが安定であることを示すものである。組成的過冷説にしたがえば、組成的過冷が存在すれば、この過冷を消去するように、平面状界面が不安定となつて界面に突起が生ずる。ところが、平面状界面が安定であるかどうかは、単に界面前方の融液が安定かどうかによつて決まるものではなく、界面自身の性質や成長に必要な駆動力としての過冷、熱および溶質の流れなどを考慮に入れた考えが必要であるとして、1964年に MULLINS と SEKERKA はパーターベーション理論 (Perturbation theory) を提案した⁴⁾。この理論はその後、種々改良されてきた⁵⁾⁶⁾が、この理論から次の条件の場合に平面状界面が安定になる。

$$\frac{2K_L}{K_S + K_L} \left(\frac{L}{2K_L} + \frac{G}{R} \right) \frac{k_0}{1-k_0} \frac{D}{(-m)C_0} > S \dots (2)$$

* 昭和 47 年 1 月 6 日 受付 (依頼技術資料)

** 大阪大学産業科学研究所 工博

$$A = \frac{k_0^2}{1-k_0} \frac{\gamma R}{LD} \cdot \frac{T_M}{(-m)C_0} \dots\dots\dots (3)$$

(2)式のSの値は(3)式によつて示されるAとk₀の関数で、図1のようになる。上式で、K_LとK_Sは液体と固体の熱伝導率、γは固液界面エネルギー、Lは溶融潜熱、T_Mは溶媒元素の融解点で、他の記号はこれまでと同じ意味をもっている。(3)式のAは界面の安定性を示すパラメータで、A>1ならばS=0となり、平面状界面は絶対に安定となる。Aが1より小さくなつて、零に近づくと、すなわち固液界面エネルギーが無視できるようになると、Sは1となる。通常の金属結晶の成長条件ではSは1に近い値となる。(2)式でS=1とすると、G/Rが大きい値の場合、L/2K_Lは無視できるので、(2)式は(1)式に一致するようになる。ところがG/Rの値が小さいと、L/2K_Lは無視できないので、(2)式は(1)式からかなりはずれるようになる。

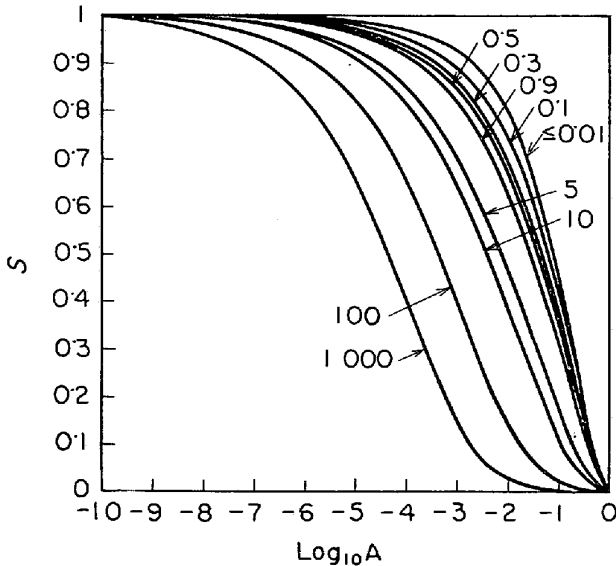


図 1. (2)式のSの値。図中の数字はk₀の値。

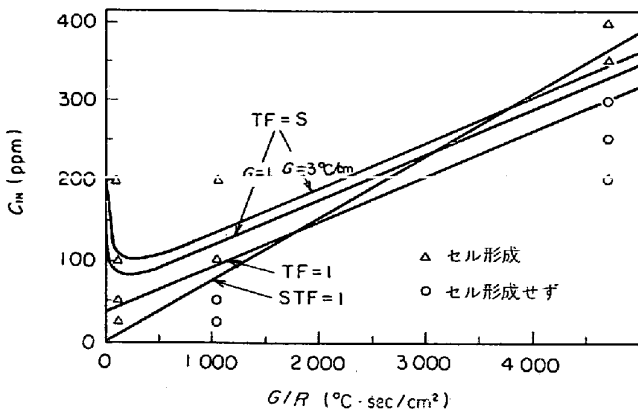


図 2. SnにInを含む合金のサブ組織の発生条件と理論との比較⁷⁾。C_{IN}はIn含有量、STFは(1)式の左辺、TFは(2)式の左辺を意味する。

DAVISとFRYZUK⁷⁾はSnにInを微量添加し、平面状界面の安定性を検討し、図2を得ている。この結果から、彼らはとくにG/Rが小さいところでMULLINSとSEKERKAの理論から予期されたものとはかなり違つてゐることを指摘し、実験がそれほど精密なものではないという理由から、平面状界面の安定性を支配する基準が(1)式か(2)式かを区別できないとしている。

以上は融液が静止している場合であるが、もし融液が流動してゐて、境界層厚さがδであるならば、組成的過冷が発生しない条件は

$$\frac{G}{R} \frac{D \left[k_0 + (1-k_0) \exp\left(-\frac{R}{D} \delta\right) \right]}{m(1-k_0)C_0} > 1 \dots\dots\dots (4)$$

で表わせる⁸⁾。この式から知られるように、融液が流動してゐると、融液が静止しているときより組成的過冷は発生しにくい。

2.2 セルの形成

固液界面が平面からセル形態に移行するための凝固条件は理論的には(1)式または(2)式で表わされるが、DAVIES⁹⁾はこれまで公表された研究結果を統計的に検討し、界面が平面状からセル状に遷移する条件としてG₀がG/Rに比例することを確認している。したがつて、G/RがC₀によつて決められた臨界値以下の値になると平面状界面が乱れてそこにセルが形成される。セルが形成し始める位置は結晶粒界¹⁰⁾¹¹⁾、ストライエーション¹⁰⁾および表面¹⁰⁾近傍であることが確認されている。MORRISとWINEGARD¹⁰⁾はPbにSbを微量添加した合金を使つて、平面状界面の結晶方位によつて、平面状界面が乱れたときに形成される界面形状に差異があることを指摘している。成長方向が[100]または[111]に近いと、平面状界面にノード(node)が現われ、[110]に近いと長形セルが現われることを示している。長形セル境界はTILLERら¹²⁾の結果と異なつて、[100]軸の晶帯に属する面であり、固液界面は最低エネルギー面である{111}面になるだろうとのべている。

以上のように形成されたセルまたはノードの間隔は結晶成長条件によつて決まるが、この関係は実験者によつて一致していない。Pb基合金に対するMORRISら¹⁰⁾の結果は長形セルまたはノードの間隔がそれぞれ成長速度の逆数と一次の関係にあつて、成長速度が大きくなるにつれて減少することを示す。佐藤¹³⁾はAlに溶質元素としてSi(0.03~0.07%)、Zn(0.03~0.17%)またはCu(0.01~0.07%)を含む二元合金で、長形セル間隔はG^{-1/4}R^{-1/2}またはこれに近いパラメータに比例し、溶質含有量に依存する場合(Cu)と依存しない場合(Si, Zn)とがあることを報告している。ROLLINGとTILLER¹⁴⁾は理論式から長形セル間隔がG^{-1/4}R^{-1/2}に比例するとのべている。またのちに導かれた理論式ではこの関係がいくらか変わり、溶質含有量にも依存することを示している¹⁵⁾。

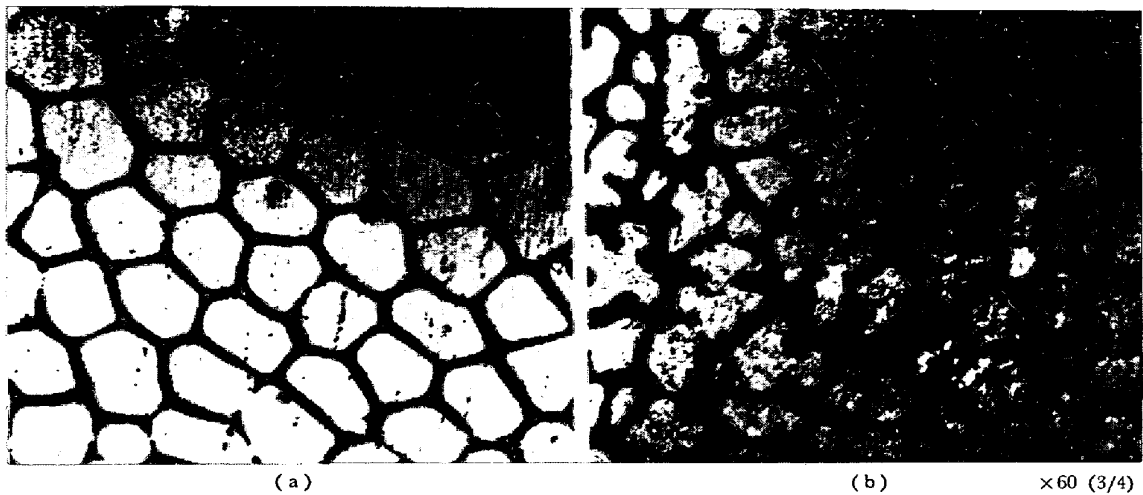


写真 1. Al-3% Ag 合金の凝固方向に垂直な断面の組織。
(a) 凝固速度 0.7cm/hr, (b) 凝固速度 10.0cm/hr

ノードの間隔に関し, Davis¹⁶は溶質含有量が少量であると, ノードの間隔は溶質含有量に依存しないが, 溶質含有量が多くなると, ノードの間隔が大きくなることを観察している。

長形セルまたはノードが 固液界面に 形成された 状態で, G/RC_0 の値を小さくするような条件がとられると, 六角形状のセルが形成される。このさい, デンドライトの優先方位が凝固方向に向いている結晶ほど, 六角形状のセル形態に変わりやすい¹⁰⁾¹²⁾。写真1(a)は Al 合金でみられる六角形状セルである。六角形状セルの大きさは結晶方位に依存し, 方位がデンドライトの優先方位に近いと小さくなる。それで結晶方位を揃えると, セルの大

きさは図 3 に示すように凝固条件を示すパラメータとして GR をとる場合, GR の値が大きくなるほど小さくなり, また溶質含有量の増加で大きくなること Coulthard と Elliott¹⁷⁾ によつて報告されている。六角形状セルが形成されている場合, 成長速度を変化すると, その変化が大きければセルは急速に速度変化に応じて小さくなるが, 変化の割合が小さければセルはその速度に応じた大きさに容易に変化しないといわれている。

鑄塊の組織では溶質含有量が少なく, かなり純金属に近いもので, とくに温度こう配が大きい場合にセル状組織を観察しうる可能性がある。25Cr-20Ni ステンレス鋼での固液界面形態の遷移の条件が鈴木と長岡¹⁸⁾によ

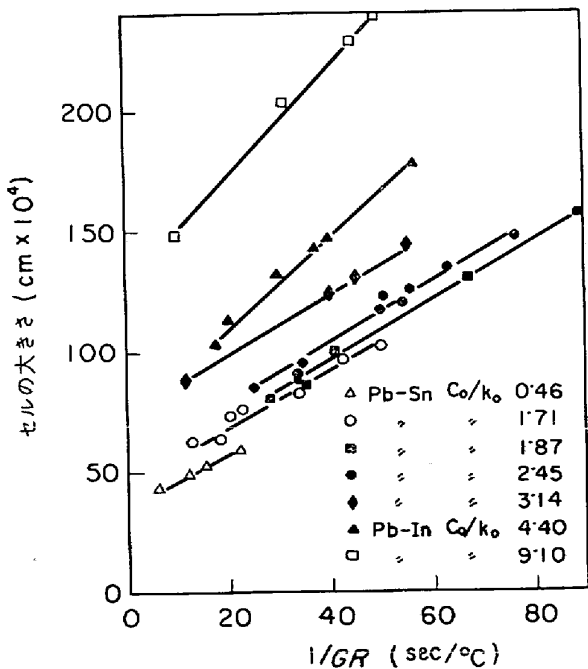
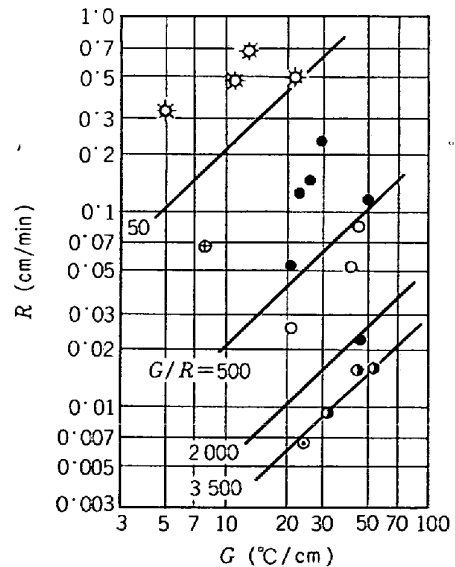


図 3. Pb-Sn, Pb-In 合金のセルの大きさに及ぼす $(1/GR)$ の影響¹⁷⁾。



☆ 複雑デンドライト ⊕ 十字形デンドライト
◇ 菱形デンドライト ● 六角形セル
⊙ 長形セル ⊙ 平面状界面

図 4. 25Cr-20Ni 鋼の界面形態に及ぼす凝固速度 R と温度こう配 G の影響¹⁸⁾。

つて図4のように示されている。G/Rの値が約2000°C・min/cm²以上でセル状組織が形成される。

2.3 セルラー・デンドライトの形成

六角形状セルが形成される条件よりも G/RC₀の値が小さくなると、六角形状セルはくずれて、固液界面形態がデンドライト状セルとなる。このような界面形態の組織はセルラー・デンドライト組織と名づけられている¹⁹⁾。写真1(b)はこの一例である。鑄塊内に存在する柱状晶はたいていデンドライト組織となつているが、この柱状晶デンドライトは熱的過冷の存在下に作られる場合と、組成的過冷の存在下に作られる場合とがある。後者すなわち融液に向かつての温度こう配が正の場合に作られるものがセルラー・デンドライトである。セル状組織からセルラー・デンドライト組織への遷移の条件について、DAVIES⁹⁾はこれまでの研究結果を統計的に検討し、遷移条件を示す凝固のパラメータとしてこれまでにとられてきた G/R^{1/2}が²⁰⁾²¹⁾必ずしも妥当なものではないことを示している。一般に、結晶のデンドライトの優先成長方位が凝固方向に向いているものほど、セルラー・デンドライトは形成されにくく、凝固方向からはずれているほど容易にセルラー・デンドライトを形成することが知られている。

BOWERら²³⁾は熱流の方向に成長するセルラー・デンドライトの幹を1次の枝と名付け、この1次の枝から張り出す枝を2次の枝、2次の枝から出る側枝を3次の枝と名付けている。KATTAMISとFLEMINGS²⁴⁾は低合金鋼のデンドライト形態を調べ、2次の枝が張り出した初期に凝固方向に並んだ2次の枝と1次の枝とのあいだの融液が凝固して板状となることを見いだしている。溶質含有量が少ないとこの現象はみられるが、溶質含有量が多くなると、このようにならず、1次の枝が棒状としてかなりはつきり識別できる。このような場合、平衡分配係数が1より小さい合金では1次のデンドライトの枝が成長すると、このまわりの融液に溶質が富化する。この結果、1次の枝から横に張り出す2次の枝はこの溶質富化層のところで、太くなりにくいがこの層をすぎると枝は太くなりやすいと考えられる、それで、この結果として2次の枝のつけ根のところでくびれた形となる。

溶質含有量が多くなると、高次の枝が形成されると同時に2次の枝のつけ根がくびれるようになる。SUBRAMANIANら²⁵⁾はFeにAs, Cr, Niなどを添加して凝固させると、k₀が低い元素ほどデンドライトのより高次の枝を形成するとのべている。鈴木と長岡¹⁸⁾は2次の枝および3次の枝の生成にはそれぞれ定まつたG/Rの値があつて、高次の枝ほど小さいG/Rの値で形成することを示している。

溶質含有量が少ないときに生ずる板状形態のものでは成長方向に垂直な断面を適当な試薬で腐食すると、立方晶金属の同一結晶粒内では同じ方向に配列された十字形

が観察される。それぞれの十字形はセル状組織の各セルに対応するもので、この大きさは凝固条件と溶質濃度に支配される。この大きさまたは1次の枝の間隔をデンドライトの1次アーム・スペーシングとよんでいる。これの大小は均質化焼鈍の難易に関係する。一方1次の枝に垂直に張り出す2次の枝の間隔をデンドライトの2次アーム・スペーシングとよんでいる。このスペーシングは機械的性質とおおいに関係する。

2.4 デンドライトの1次アーム・スペーシング

1961年にFLEMINGSら²⁶⁾はチル板を下においた鑄型を使つて一方向凝固したAISI 4340鋼塊の1次および2次アーム・スペーシングはともに鑄型のチル面からの距離に比例し、凝固率増加速度(冷却速度に相当する)の平方根の逆数に比例するとのべている。しかし、その後の多くの研究は1次および2次アーム・スペーシングが凝固条件および溶質元素との関数関係で全く異なつた挙動をとることが明らかにされてきたので、まず1次アーム・スペーシングに及ぼす影響因子についてのべる。FLEMINGS²⁷⁾は1964年までに行なわれたMITでの研究を総括して1次アーム・スペーシングが凝固時間(同一組成のものでは冷却速度の逆数)の平方根に比例することを示している。凝固時間は液相線温度から固相線温度まで冷却するに必要な時間である。茨木、岡本と岸武²⁸⁾は平衡分配係数k₀が1よりも小さいAl-Si, Al-Cu合金をもとに、1次アーム・スペーシングがFLEMINGSと同様、冷却速度の平方根の逆数に比例することを示し、同時に、溶質の役割について明らかにし、溶質含有量が少なければ、凝固条件を冷却速度で示した場合、溶質含有量の平方根に比例して大きくなり、さらにk₀が小さいほど、このスペーシングは大きくなることを指摘した。これはデンドライト状セルが凝固速度および温度こう配が大きく、平衡分配係数が1に近いほど小さくなり、溶質含有量の増加で大きくなるとのTILLER²⁹⁾の推論に一致する。その後、茨木ら³⁰⁾³¹⁾はk₀が1よりも小さい溶

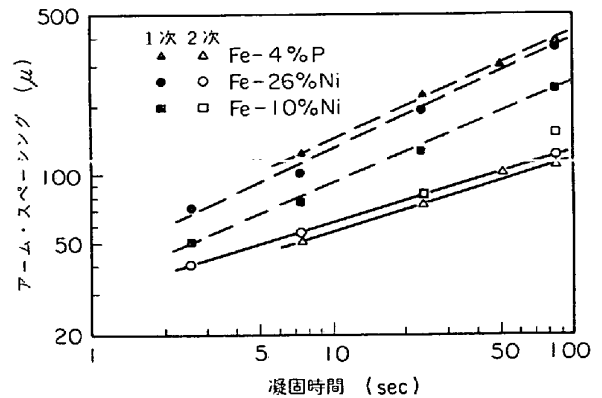


図5. Fe-4% P, Fe-26% Ni および Fe-10% Ni 合金のアーム・スペーシングと凝固時間との関係³²⁾

質元素を含む Al 二元系合金を対象にした研究でつぎの結論を得ている. たとえば k_0 が 0.005 の Al-Sn 系, k_0 が 0.01 の Al-Ni 系のように k_0 が小さい合金系を除くと, 1次アーム・スペーシングは k_0 が 1 に近い合金系ほど小さくなる傾向があり, また溶質含有量の増加で次第に大きくなるが, 含有量が高いほど, その増加割合は小さくなる.

FLEMINGS ら³²⁾³³⁾ は Fe-10% Ni, Fe-26% Ni, Fe-4% P 合金のアーム・スペーシングを凝固時間の関数として図 5 に, Fe-26% Ni と Fe-1.5% Cr-1.0% C 合金のアーム・スペーシングを冷却速度の関数として図 6 に与えている. 1次アーム・スペーシングは凝固時間 (または冷却速度の逆数) のほぼ平方根に比例することを示している. また Fe-26% Ni 鋼に C を 0.33% および 0.42% の添加でスペーシングが著しく大きくなることを指摘している. ROHATGI と ADAMS, Jr³⁴⁾ は Al-Cu 合金でアーム・スペーシングが凝固率増加速度の逆数の平方根に比例し, 溶質含有量と 1次 の関係にあつて, 溶質含有量の増加で大きくなると報告している. 3~4% C を含む Fe-C 合金の 1次アーム・スペーシングは茨木らによると冷却速度の平方根に反比例するが, 3.0~4.1% の C 含有量の範囲で C 量に依存せず³⁵⁾, また 1% 以内の Si, Mn, P などの第三元素の添加であまり変化しない³⁶⁾. 溶質の影響についてのこの結果は Al 合金での結果と相違しない. KATTAMIS と FLEMINGS³⁷⁾ は Fe-25% Ni 合金融液の過冷度と dendrite・element の間隔 (1次アーム・スペーシングに相当し, 過冷度が大きいところでは結晶粒の大きさに相当するようになる) との関係を探り, dendrite・element の間隔は過冷度の増大で減少することを示している. このさい凝固時間の平方根に比例することとなる.

以上の結果を総括すると, 1次アーム・スペーシングは冷却速度の逆数または凝固時間のほぼ平方根に比例し, 冷却速度で凝固条件を示すならば溶質含有量の増加

で大きくなるという点で一致した結果が得られている. 1次アーム・スペーシングに関連する凝固条件として冷却速度をとることで十分であるが, 冷却速度は凝固速度と温度こう配の積であるから, 厳密には凝固速度と温度こう配とのそれぞれの影響を知る必要がある. この点について, 鈴木と長岡¹⁸⁾は温度こう配を G , 凝固速度を R とすると, Cr-Mo 鋼 (SCM 4) と 25Cr-20Ni 鋼の 1次アーム・スペーシングが図 7 に示すように, $G^{-0.4} R^{-0.2}$ に比例することを示し, 凝固速度よりも温度こう配に大きく依存することを示している. ここで実験データをもとに冷却速度との関係を求めると, 1次アーム・スペーシングは冷却速度のほぼ 0.3 乗に比例することとなる. また COLB³⁸⁾ は Pb-5 at% Sb 合金で, 1次アーム

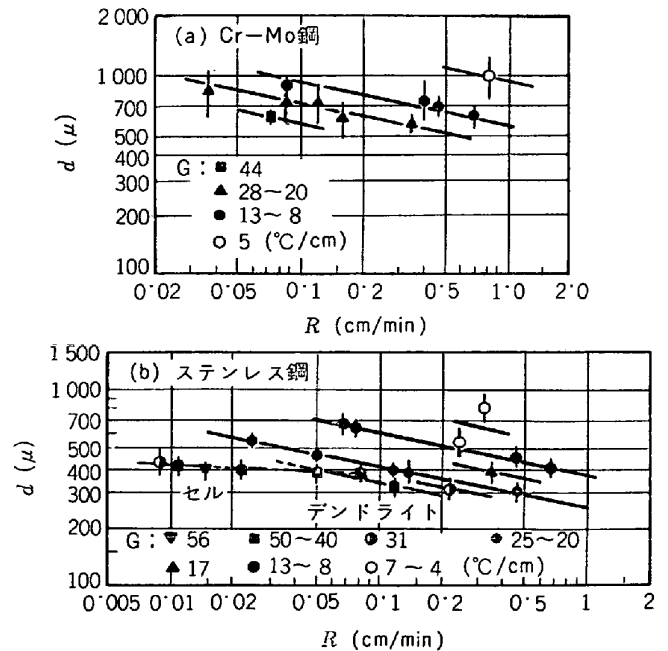


図 7. 1次アーム・スペーシング d に及ぼす凝固速度 R と温度こう配 G の影響¹⁸⁾.

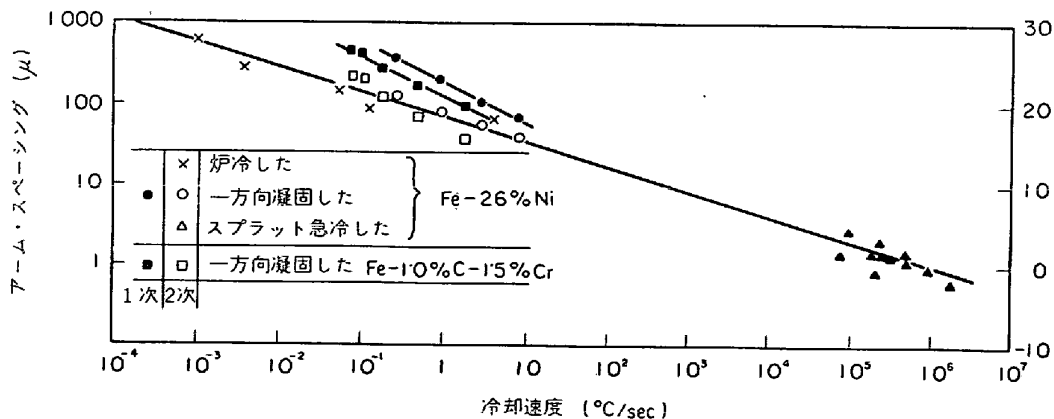


図 6. Fe-26% Ni および Fe-1.0% C-1.5% Cr 合金のアーム・スペーシングと冷却速度との関係³²⁾.

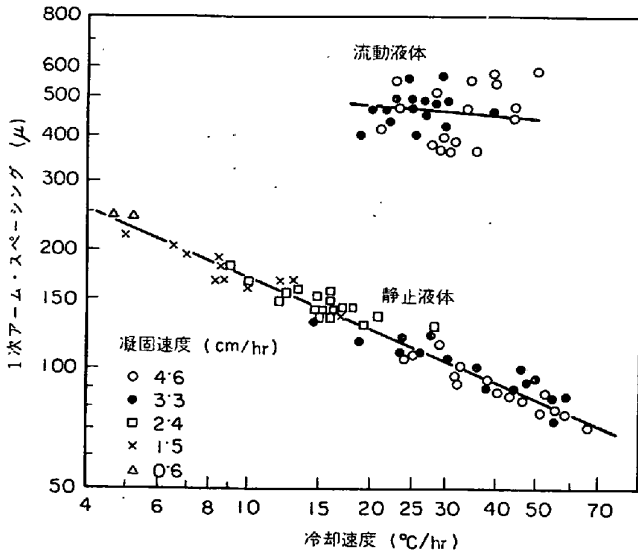


図 8. シクロヘキサノールの 1 次アーム・スペーシングに及ぼす冷却速度の影響³⁹⁾.

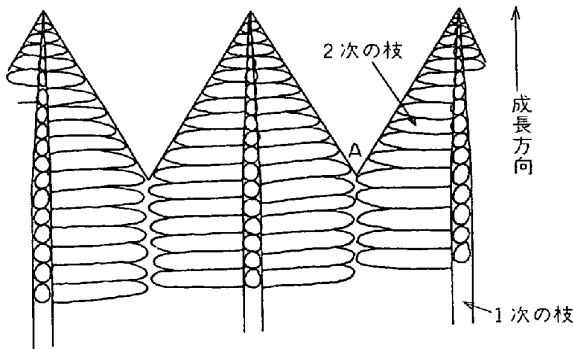


図 9. 成長しているセルラ・デンドライト. 2 次枝が成長して A 点で隣から成長してきた 2 次枝と接する.

ム・スペーシングが温度こう配よりも凝固速度に大きく依存することを示していて、図示された結果から概算すると $R^{-0.5} \sim -0.7 G^{-0.2} \sim -0.5$ に比例することとなる。一方、筆者ら³⁹⁾の測定では立方晶構造をとるシクロヘキサノール（水を溶質として含む）のデンドライトの 1 次アーム・スペーシングは $R^{-0.50} G^{-0.38}$ に比例することが知られ、温度こう配よりも凝固速度に強く依存する。凝固速度および温度こう配の代わりに冷却速度をとると、スペーシングはこれまでの結果に類似して図 8 に示すように、冷却速度 V の 0.45 乗に反比例することとなる。

1 次アーム・スペーシングは、図 9 に示すように、1 次枝から張り出した 2 次枝が隣接する 1 次枝から張り出した 2 次枝と接するまでに成長した距離によって決まる。2 次枝が互いに接する点での凝固率は凝固条件によっていくらか変わるが、ほぼ 16~22% となる³⁹⁾。単純には、この凝固率に達するまでの時間を t とすると、このあいだに 2 次枝が成長する距離は溶質の移動距離によりきまるから、溶質の移動が拡散による場合、 $t^{1/2}$ に

比例する。そのために 1 次アーム・スペーシングは冷却速度の逆数のほぼ平方根に比例することとなる。1 次アーム・スペーシングは溶質の移動距離によつてきまるものであるから、鋳塊内におけるように融液が流動している場合に形成されるデンドライトの 1 次アーム・スペーシングは流動がない場合よりも大きくなるはずである。たとえばシクロヘキサノールのデンドライトの成長を横切るように液体を 0.3 mm/sec の速度で流すと、1 次アーム・スペーシングは図 8 に示すように、相当大きくなるとともに冷却速度に無関係になる。また 1 次枝は流れをさかのぼるように、その成長方向をまげるが、その角度は冷却速度に無関係である³⁹⁾。したがって、融液が流動しているときに形成されるデンドライトの 1 次アーム・スペーシングは冷却速度に依存しなくなることは重要である。

2.5 デンドライトの 2 次アーム・スペーシング

前述のように、FLEMINGS ら²⁶⁾は 2 次アーム・スペーシングが冷却速度の逆数の平方根と 1 次の関係にあることを示したが、1962 年に HORWATH と MONDOLFO⁴⁰⁾は一方向凝固した Al-Cu 合金を対象に 2 次アーム・スペーシングを測定し、2 次アーム・スペーシングを d (μ)、冷却速度を V ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) で表わすと、

$$d = 8.7 \exp(-0.25 \ln V - 3.2 M) \dots\dots\dots (4)$$

が成立すると報告している。M は Cu 含有量(モル分率)である。この結果は 2 次アーム・スペーシングが冷却速度の 4 乗根に反比例し、Cu 含有量の増加で小さくなることを示している。

FLEMINGS らはそのあと、2 次アーム・スペーシングについての一連の研究で、2 次アーム・スペーシングは凝固時間の関数として示すのがよいと述べている^{23) 41) 42) 43)}。

この理由として、金属の凝固中に粗大化作用が働き、デンドライトが粗大化するためといわれている。2 次アーム・スペーシングは最初に形成されたデンドライトの 2 次枝の数によつてきまるのではなく、2 次枝が凝固中に消失する速度によつてきめられるといわれている。この消失の駆動力は固液界面エネルギーの減少である。デンドライトの粗大化はデンドライトの細い枝が融解して太い枝が成長する現象と、枝と枝とが接触して合体する現象によつておこる⁴⁴⁾。KATTAMIS ら⁴¹⁾によると、 T なる温度でデンドライトと融液とを恒温保持すると、二元合金のデンドライトの細い枝が融解するのに必要な臨界時間を t_{crit} とすると、簡単なモデルを基として

$$t_{\text{crit}} \propto \frac{HC_L(1-k_0)md_i^3}{DT} \dots\dots\dots (5)$$

になる。ここで、 H は単位体積当たりの溶融潜熱、 C_L はデンドライト間隙の融液濃度、 D は融液内での溶質の拡散係数、 d_i は問題としたときの 2 次アーム・スペーシングである。最終のスペーシング d は、 $d \propto \theta_f$ である。ここで θ_f は凝固時間である。 $t_{\text{crit}}/\theta_f \ll 1$ であり、また d_i

は d の一定割合をとるとすると、

$$\frac{t_{crit}}{\theta_f} \propto d^{3-\nu} \dots \dots \dots (6)$$

となる。 ν は多くの実験から 2~3 になる。 ν が 3 よりも小さいときは急冷する方が徐冷するよりも粗大化の程度が大きいことを示し、 ν が 3 に等しいときは冷却速度によつて粗大化程度が変わらないことを示す。したがつて 2 次アーム・スペーシングは凝固時間の 1/2~1/3 乗に比例するようになるといわれている³²⁾。

Al-4~5% Cu 合金の 2 次アーム・スペーシング $d(\mu)$ と凝固時間 $\theta_f(\text{sec})$ との関係は図 10 のように示され、

$$d = 7.5 \theta_f^{0.39} \dots \dots \dots (7)$$

となる。ここでは単に柱状晶デンドライトの 2 次の枝のみならず、等軸晶デンドライトの 2 次の枝も対象とされているが、両者のスペーシングは凝固時間をパラメータとすると同じ関数によつて示すことができる。Al 合金の等軸晶デンドライトの枝の断面はしばしば微細結晶粒に類似した“セル”とよばれる形態を示すことがあるが、このようなセルの大きさは 2 次アーム・スペーシングと同等に評価できる。ALTENPOHL ら⁴⁵⁾は連続鑄造した Al 合金の“セル”の大きさが凝固速度にほぼ反比例するとの結果を報告している。SPEAR と GARDNER⁴⁶⁾は Al 合金のデンドライト“セル”の大きさは冷却速度の 3 乗根に反比例し、溶質元素量を 5%まで増加させると“セル”の大きさは急減し、とくに低固溶度の元素ほどこの減少に有効であると報告している。

Fe-26% Ni, Fe-10%Ni, Fe-4% P 合金の 2 次アーム・スペーシングは図 5 に示すように凝固時間の約 1/3 乗に比例するが、凝固時間が一定であれば合金の種類によ

つてあまり変化しない³²⁾。また図 6 に示されるように凝固条件として凝固時間の代わりに冷却速度をとると、2 次アーム・スペーシングは冷却速度の約 1/3 乗に反比例することとなり、Fe-1.0% C-1.5% Cr 合金と Fe-26% Ni 合金とで差異がないとのことである。鈴木ら⁴⁷⁾は 0.15~0.88% C の実用炭素鋼の 2 次アーム・スペーシングが図 11 に示すように冷却速度に依存するが、C 含有量に無関係であることを示している。また、HK 合金の 2 次アーム・スペーシング、 $d(\mu)$ は $208 \cdot 2V^{-0.38}$ で示され⁴⁸⁾、Cr-Mo 鋼(SCM4) のそれは $610V^{-0.36}$ になる¹⁸⁾。ことを示している。ここで V は冷却速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) である。CHURCH ら⁴⁹⁾は AISI 4335 鋼塊に Ti, B の少量添加が 2 次アーム・スペーシングを小さくすることを確認している。茨木ら³⁵⁾³⁶⁾は 2.5~4.1% C を含む Fe-C 合金の 2 次アーム・スペーシングは冷却速度が一定の場合、C 含有量の増加で低下することを示し、これらの合金に Si, Mn, P のような第三元素を添加しても 2 次アーム・スペーシングは変化しないと報告している。鈴木と長岡⁵⁰⁾は冷却速度が一定の場合における Fe-C 合金の 2 次アーム・スペーシングが 1.8% 以下の C 含有量では C 含有量によつて変化しないが、1.8% 以上では C 含有量の増加で減少することを認め、これらの現象は粗大化理論によつて説明できると報告している。これに類似した現象を茨木ら³⁰⁾は Al-Cu 合金で認めている。それによると、冷却速度が一定ならば、2 次アーム・スペーシングは 14% 以下の Cu 含有量では Cu 含有量によつてあまり影響されないが、14% 以上になると Cu 含有量の増加で急減する。また溶質の影響として、平衡分配係数が 1 に近い溶質ほど、2 次アーム・スペーシングを小

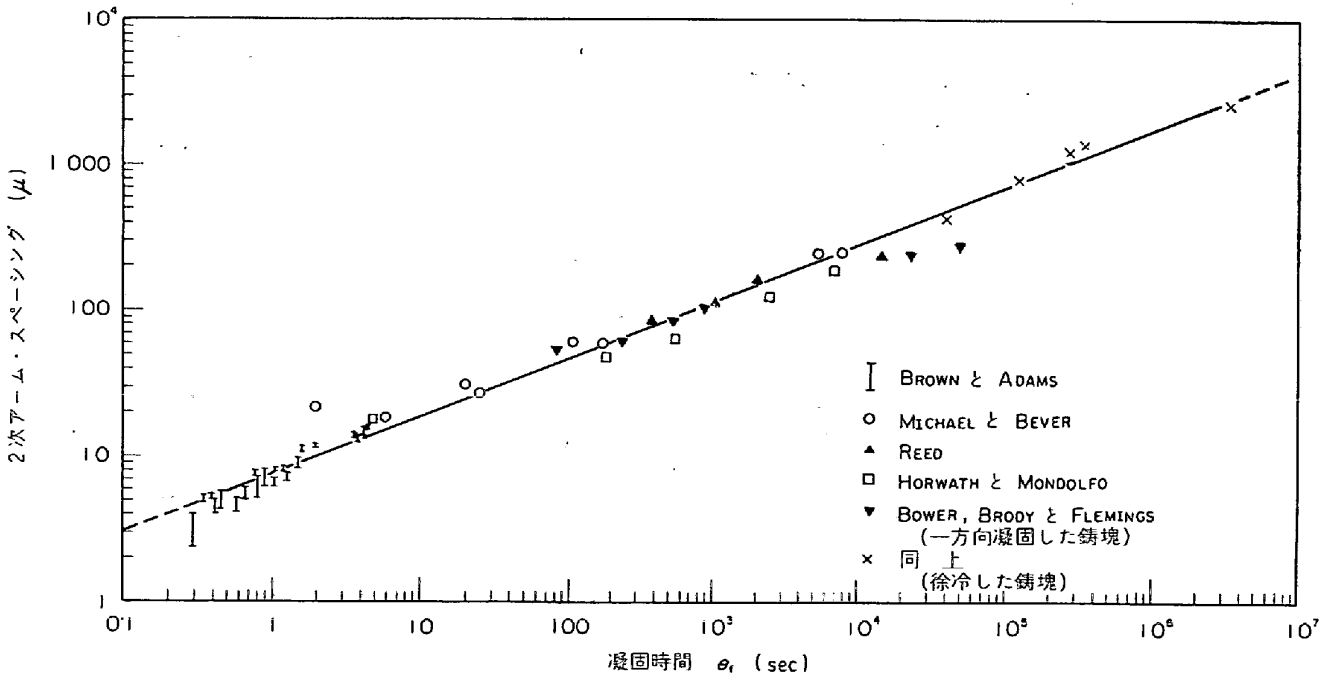


図 10. Al-4.5% Cu 合金の 2 次アーム・スペーシングと凝固時間との関係²³⁾。

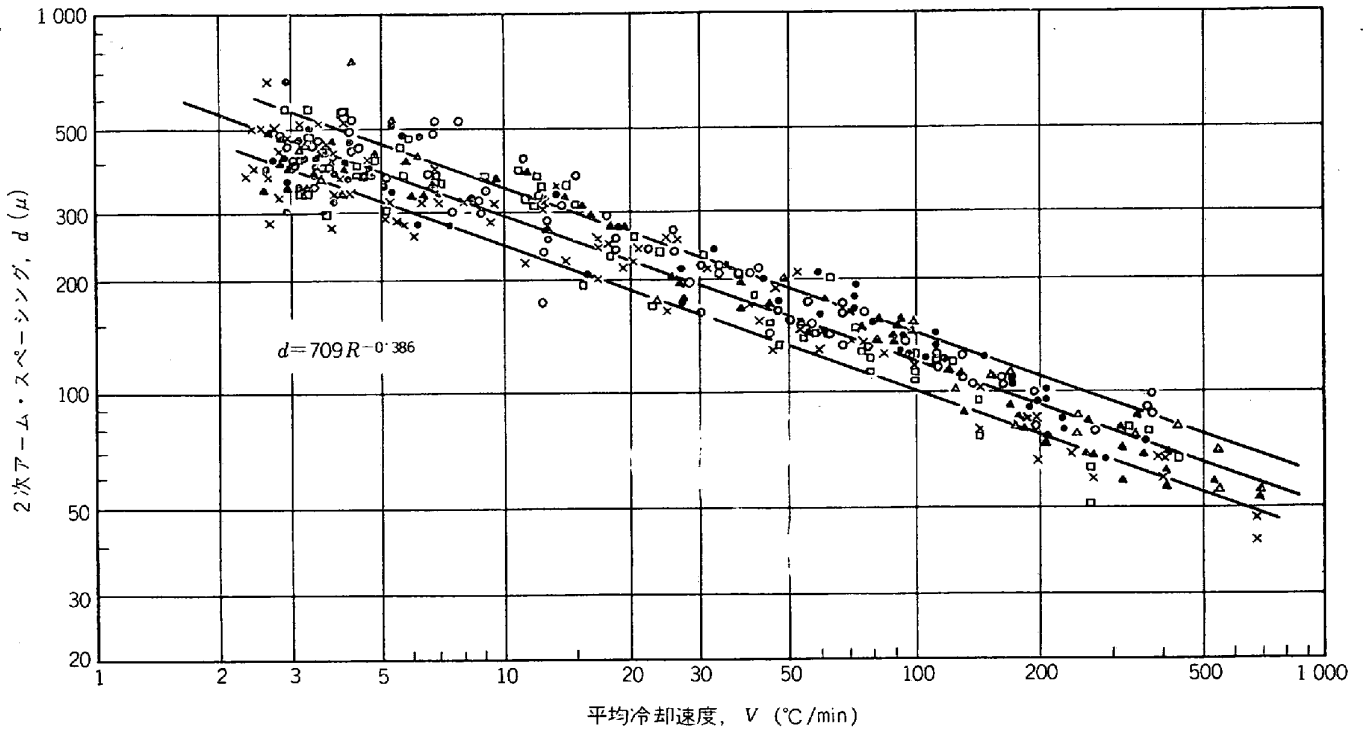


図 11. 実用炭素鋼 (0.15~0.88% C) の 2 次アーム・スペーシングと平均冷却速度との関係⁴⁷⁾.

さくする作用が減ずることを示している³¹⁾.

以上のように 2 次アーム・スペーシングは凝固時間または冷却速度に依存するが、溶質元素による変化は複雑である。鈴木と長岡¹⁸⁾は凝固条件を凝固速度と温度こう配とで表示した場合、2 次アーム・スペーシングはこれらに無関係であるとのべているが、COLE³⁸⁾は 2 次アーム・スペーシングが凝固速度に依存して、温度こう配に依存しないと報告している。筆者ら³⁹⁾はシクロヘキサノールを使った実験で、デンドライト先端の枝が出始める位置での 2 次アーム・スペーシングは $R^{-0.49}G^{-0.40}$ に比例することを認め、成長がすすんだ位置でのスペーシングは先端部よりもいくらか大きくなるとともに G への依存性が減じて $R^{-0.40}G^{-0.17}$ に比例することを確かめている。同時に融液の流動が 2 次アーム・スペーシングに及ぼす影響については、1 次アーム・スペーシングに対する効果と異なつて、その影響が認められない。このことは溶質の拡散が 2 次アーム・スペーシングを決定する要因でないことを示している。

3. ミクロ偏析

2 元合金の固液界面がセルまたはデンドライト状となると、セルまたはデンドライトの先端での実効分配係数 k_e は KRAMER ら⁵¹⁾によると、 G/RC_0 の値と先端の形状によつてきまり、Sn-Pb 合金では界面温度の測定から k_e を求めると図 12 のようになる。この結果は、

$$k_e = 1 - \left\{ \frac{1 - \frac{G_S D_L}{|m| C_0 R} \cdot \frac{k_0}{(1-k_0)}}{k_0 + \frac{1 + (1-k_0) \epsilon \frac{\delta_0}{a}}{a}} \right\} \dots \dots \dots (8)$$

によつて表わされる。ここで G_S は固体内の温度こう配で、液体内の温度こう配 G_L の 2 倍と仮定し、 D_L は液体内の溶質の拡散係数、 m は液相線こう配で、 $\epsilon \delta_0/a$ はセルまたはデンドライト先端における境界面積が断面積中で占める割合を示すものである。図 12 から明らかなように、 G_L/RC_0 が小さくなると、 k_e は小さくなつて、 k_0 に近づく。SHARP と HELLAWE⁵²⁾ は Al-Cu 合金で k_e を X 線マイクロ・アナライザーを使つて実測

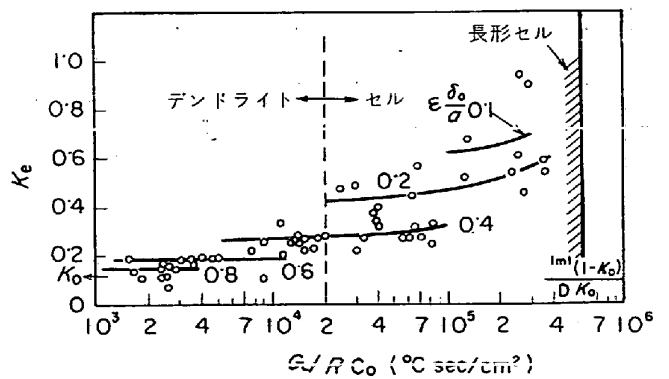


図 12. デンドライトまたはセル先端の実効分配係数 k_e と凝固条件 G_L/RC_0 との関係⁵¹⁾.

し、 k_e が凝固速度と溶質含有量の積の増加によつて、または温度こう配の減少によつて小さくなることを確認している。成長しているセルまたはデンドライト先端の実効分配係数の減少はマイクロ偏析を顕著にすると考えられる。MORRIS と WINEGARD⁵³⁾ によると、 $k_0 < 1$ の合金系は $k_0 > 1$ の合金系よりもセルの溝が深くなつて、マイクロ偏析がおこりやすいことが指摘されている。

成長形態がデンドライトとなると、デンドライト間隙に存在する融液内での混合作用が完全であるかまたは不完全であるかによつて、溶質の濃度分布に変化が現われる。 $k_0 < 1$ の合金系において KOHN と PHILIBERT⁵⁴⁾ は成長しているデンドライトの枝のまわりの融液に溶質濃縮層が存在することを指摘し、また THRESH ら⁵⁵⁾ は一方向凝固させた AISI 4340 鋼塊のデンドライト軸を横切つて、Cr, Ni の濃度分布を調べたところ、その濃度分布は融液中に混合作用がないと仮定したときの分布になるとのべている。DOHERTY と MELFORD⁵⁶⁾ も鋼で Cr の濃度分布を調べ、融液の混合作用が完全でないとのべている。とくに凝固の進行によつて、融液の層は境界層よりも薄くなるので、融液は流動できないことを強調している。のちに、DOHERTY と FEEST⁵⁷⁾ は Ni-Cu 合金を使つて溶質濃縮層の存在を支持する結果を報告している。これらに反して BRODY と FLEMINGS⁵⁸⁾ はデンドライト間隙内の融液に完全な混合作用があると仮定して、デンドライトの 1 次の枝から凝固方向に平行に張り出された板状の枝が厚くなつてゆく過程で生ずる固体内の溶質分布の理論式をつぎのように求めている。このさい固体内での溶質の拡散も考慮されている。

デンドライトの板状の枝が一定速度で厚くなる場合：

$$C_S = k_0 C_0 \left[1 - \frac{g}{1 + \beta k_0} \right]^{k_0 - 1} \dots\dots\dots (9) - (1)$$

デンドライトの板状の枝の成長速度が時間の平方根に反比例する場合：

$$C_S = k_0 C_0 \left[1 - (1 - 2\beta k_0) g \right]^{k_0 - 1} \dots\dots\dots (9) - (2)$$

ここで、 C_S は固体の溶質濃度、 C_0 は合金の溶質平均濃度、 g は凝固割合で、 $\beta = D_s \theta_f / L^2$ である。 D_s は固体内の溶質の拡散係数、 θ_f は凝固時間、 L は 1 次アーム・スペーシングの半分を示す。与えられた凝固条件でこの式から算出された Al-Cu 合金の共晶量およびデンドライトの板の中心における最小溶質濃度は実際に測定で得られた値とよく一致するので、融液が凝固中に完全混合するとの仮定は有効であるといわれている⁵⁹⁾。HELLAWELL⁶⁰⁾ はデンドライト間隙が凝固するために、デンドライトの成長がはじめ円柱が太くなるような形で進み、ついで板が厚くなるような形に変わり、最後には円柱状続いて球状で存在する残液を凝固させるように進むことから、たとえ融液の混合作用が完全である場合でも、溶質の濃度分布は板が厚くなるときにおこる濃度分布とかなり異なることを指摘している。デンドライト間隙の凝固で生

ずる溶質の濃度分布はデンドライトの成長形態によつて大きく変わるので、濃度分布を理論的に解析することはむずかしい。

実際問題としてマイクロ偏析で重要なものは分配係数または溶質の濃度分布の結果生ずる偏析指数 I_S と最大濃度の位置または最小濃度の位置の密度である。後者については 1 次アーム・スペーシングで表示できる。偏析指数は問題とする元素の最小濃度と最大濃度との比で表わされる。SUBRAMANIAN ら²⁵⁾ は Fe 合金で平衡分配係数と実効分配係数 k_e を求め、両者がほぼ等しい値をとることから、デンドライト間隙内の融液の混合作用は完全であるとべている。得られた値は Fe-5% Cr 合金の Cr の k_0 は 0.93, Fe-2% As 合金の As の k_0 は 0.28, Fe-10% As 合金の As の k_0 は 0.31, Fe-1.5% Ni 合金の Ni の k_0 は 0.8 である。Fe-5% Cr-1% As 合金での Cr および As の k_e は 0.92 と 0.28 で 2 元合金と変わらない。また Fe-1.5% Ni-1% As 合金での Ni と As の k_e は 0.73 と 0.26 で、これも 2 元合金とそれほど変わらない。Fe-5% Cr-1% C 合金の Cr の k_0 は 0.8 となり、C は Cr の k_0 に少し影響する。一方、DOHERTY と MELFORD⁵⁶⁾ は Fe-1.5% Cr-C 合金の Cr の k_e が図 13 に示されたように、C によつて大きく変化することを示して、Cr の偏析指数は FLEMINGS ら³⁹⁾ の結果と一致して C が 1.6% に増加するまで大きくなり、以後の増加で減少する傾向があることを示している。BLANK ら⁶¹⁾ が C を 0.2% から 1.0% まで増加すると、Mn の偏析指数が 1.2 から 1.7 に増大したことを示している。一般に、第三元素はマイクロ偏析に大きな影響をもっているようである。

偏析指数と冷却速度との関係が多く研究者によつて調べられている。KATTAMIS と FLEMINGS⁶²⁾ は方向性凝固した低合金鋼の Mn と Ni の偏析指数 (Mn と Ni の I_S は 1.4~1.8 と 1.1~1.4) がチルのごく近くを

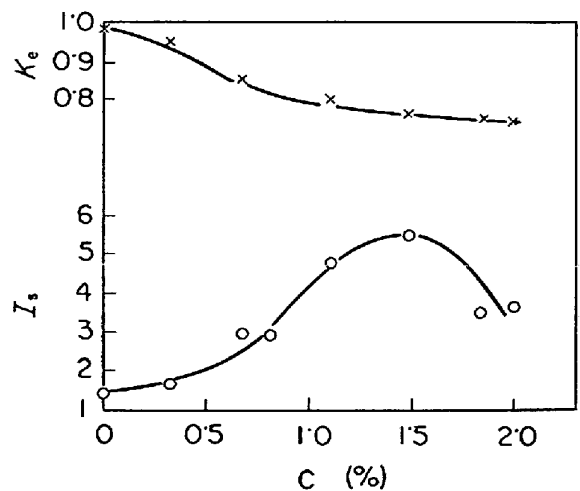


図 13. Fe-1.5% Cr-C 合金の Cr の実効分配係数 k_e と偏析指数 I_S に及ぼす C 含有量の影響⁵⁶⁾。

除くと、位置によつてあまり差異がないとのべている。THRESH⁵⁵⁾も AISI 4340 鋼塊で冷却速度によつて Ni および Cr の偏析指数 (Ni と Cr の I_S は 1.2 と 1.4 ~ 1.6) は変わらないとのべ、AHEARN と QUIGLEY⁶³⁾ も Cr, Mn, Ni, Mo の偏析指数は鑄塊内の位置で変化しないとのべている。WEINBERG と BUHR⁶⁴⁾ は AISI 4340 鋼塊で、Ni ($k_0=0.8$), Cr ($k_0=0.5$) の偏析指数は冷却速度の変化であまり変わらない (Ni と Cr の I_S は 1.2 と 1.5) が、P ($k_0=0.19$) の偏析指数 (1.6~2.2) は冷却速度の減少で大きくなると報告している。FLEMINGS³³⁾も冷却速度によつて Fe-26% Ni と Fe-10% Ni 合金の Ni の偏析指数 (前者で 1.2, 後者で 1.35) があまり変化せず、また Fe-1.5% Cr-1.0% C 合金でも Cr の偏析指数が冷却速度によつてあまり変化せず、約 3.8~4.3 をとることを示している。ところが DOHERTY と MELFORD⁵⁶⁾ は Fe-1.5% Cr-1% C と Fe-1.5% Cr-2% C 合金の Cr の k_e と I_S に及ぼす冷却速度の影響を調べ、 k_e は冷却速度によつて変わらないが、 I_S は 2000 から 6°C/min に冷却速度を減少することによつて、1% C で 3 から 29 に、2% C で 3 から 8 に増大することを観察している。鈴木、岩田と戸田⁶⁵⁾は Cr-Mo 鋼 (SCM 4) の Cr と Mo の k_e と I_S を求めている。冷却速度を 100 から 0.5°C/min に低下すると、 k_e はあまり変わらない (Cr と Mo の k_e は 0.86 と 0.58) が、Cr の I_S 1.50 から 1.35 に、Mo の I_S は 3.9 から 2.5 に低下することを見出ししている。

柱状晶域と等軸晶域で、偏析指数に差異があることが知られている。DOHERTY と MELFORD⁵⁶⁾は Fe-Cr 合金の等軸晶は柱状晶よりも I_S がかなり大きくなることを確かめ、等軸晶は柱状晶よりもわずかに高温で成長するので、成長がおそくなることによると説明している。DOHERTY と FEEST⁶⁷⁾も Cu-Ni 合金中の等軸晶中での Ni の I_S が 1.6 で、柱状晶中の 1.3 よりも大きいと報告している。鈴木ら⁶⁵⁾も Cr-Mo 鋼で等軸晶中の Cr および Mo の I_S が 1.90 と 7.8 となつて、柱状晶中のそれぞれの 1.49 と 3.7 よりもかなり大きくなり、同時に k_e が柱状晶中よりも等軸晶中で低下することを見だしている。しかし、柱状晶域と等軸晶域とで差がないとの報告もある⁶¹⁾。

つぎに過冷融液の凝固にともなうマイクロ偏析については KATTAMIS⁶⁶⁾が過冷した Fe-25% Ni 合金の溶質分布について調べたものがある。170°C 以上 (固相線温度以下) の過冷度をもつた合金融液を凝固させると、凝固初期に現われる結晶は溶質濃度が平均濃度の C_0 に等しく、凝固の進行につれて、系の温度が上昇し、固相線温度以上となると、つづいて現われる結晶の溶質濃度は低下し温度が上昇する。温度が上昇しきると、ふたたび温度が低下し始め、凝固が完了するまで溶質濃度が高くなる。KATTAMIS と FLEMINGS⁶⁷⁾は鑄鋼 (AISI 4330), Ni-25

% Cu 合金および Fe-25% Ni 合金を種々の過冷度で凝固させたときに生ずる偏析指数を測定している。それによると、Ni-25% Cu 合金の Cu と鑄鋼の Ni の偏析指数は過冷度が 0 から 250°C まで大きくなるにつれて、1.40 から 1.15 まで減少する。一方、Fe-25% Ni 合金の Ni の偏析指数は 1.23 から 1.07 まで低下する。これは凝固初期に現われる結晶の溶質濃度が、過冷度が大きいほど高くなるためである。

マイクロポロシティおよび介在物が凝固中に溶質元素の再分布の結果として形成される場合がある。鑄塊の凝固組織に関連して重要なことはマイクロポロシティおよび介在物の分布およびそれらの大きさである。マイクロポロシティの発生は固液共存域内への融液の供給が阻止されるために、ここでの液体圧力が低下するためである。PIWONKA と FLEMINGS⁶⁸⁾は鑄物内にデンドライトが形成するさいに固液共存域を通しておこる圧力変化 ΔP を計算するための式を導いている。これはマイクロポロシティの発生が冷却速度および温度こう配と複雑な関数にあることを示している。CAMPBELL⁶⁹⁾は単一の固溶体が現われる場合の固液共存域を通しての圧力変化 ΔP が次式で表わされることを示した。

$$\Delta P = \frac{A \Delta T_f^2}{n a^4 G^2} \dots\dots\dots (10)$$

ここで、 n は単位面積当たりの流れの溝の数、 a は溝を一樣な円柱状としたときのその半径、 G は温度こう配、 A は凝固条件によつてきまる定数、 ΔT_f は凝固温度範囲で、固体内での拡散も考慮して $(T_m - T_L) \{ (1 - k_0 \exp[(d^2 / Dt k_0) + 1]) - 1 \}$ で表わされる。 T_m は溶媒元素の融解点、 T_L は液相線温度、 d は 2 次アーム・スパーシング、

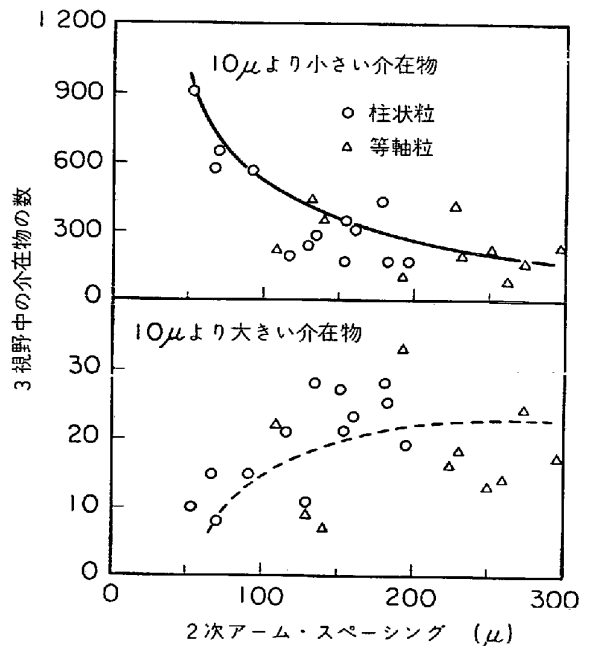


図 14. デンドライトの 2 次アーム・スパーシング (冷却速度) と介在物の数と大きさとの関係⁷¹⁾。

D は固体内の溶質の拡散係数, t は凝固時間である. Fe-C合金の場合, C含有量が 0.8% になると, 共晶が現われ始める. 共晶が現われると, (10)式はあてはまらなくなる. Fe-C 合金では C 含有量が 0.8% に達するまで(10)式の ΔT_f が大きくなるから, ΔP もまた大きくなる. 実験によつてもポロシティはC含有量の増加で, しだいに多くなり, 約0.8% Cで最大値となり, 以後の増加で減少することが知られている. (10)式は温度こう配を大きくすると, ΔP が減少することを示し, 実際にこのことは確かめられている⁷⁰⁾. ポロシティは凝固収縮のみによつても発生するが, もし溶解ガスが存在するとこれがポロシティをより大きくする働きをする.

POLICH と FLEMINGS⁷¹⁾ は鋳鋼 (AISI 4340) を凝固したときに現われる介在物の数を柱状晶域と等軸晶域で求めている. この結果は図 14 に示すように介在物の数が柱状晶と等軸晶の差異に無関係に, 冷却速度に依存し, 冷却速度が小さいほど大きい介在物が増すことを示している.

つぎに融液内に介在物が懸濁しているとき, 成長する固液界面が懸濁している介在物を結晶内に巻きこむか, または追い出すかは凝固後の介在物の分布に関連して重要となる. 介在物を固液界面が追い出すために必要な成長速度の最大値は介在物の粒径が大きいほど, または介在物表面を超音波洗浄のような方法で清浄にすると, 大きくなることを CISSÉ ら⁷²⁾は水の成長実験で明らかにしている. 金属の成長においても介在物を固液界面前方の融液中に追い出すに必要な臨界成長速度があると考えられるが, これについての実験はない.

4. 鋳塊のマクロ組織の形成

柱状晶帯をなくして微細な等軸粒からなる鋳塊を作ることが多くの場合要求される. 一般に, 柱状晶帯をなくすことは等軸粒を微細化することと共通した現象である. この目的のために, 鋳型への注入温度を下げるか, 核生成を容易にする因子を導入するか, または成長中のデンドライトの枝を分断溶離して, 結晶増殖させる方法をとる. 核生成因子の導入とは逆に不均質核生成を極力抑えて, 過冷度の非常に大きい領域で, 自動的に機械的刺激を与えて結晶粒を微細化することができる. これは Ni 基合金の研究から, 過冷度が約 170°C に達すると, 結晶粒数が飛躍的に増加することから知られたものである⁷³⁾. 溶鉄の場合, 過冷度を大きくするにはアルミナ・ルツボ中の融液をガラス質のスラグで被覆することで可能である⁷⁴⁾. しかし, これは鋳塊製造上, 実用的ではない. 以上のように, 現在まで等軸粒形成には(1)不均質核生成に基づく考えと, (2)結晶増殖機構に基づく考えの2つがある.

4.1 不均質核生成に基づく等軸粒形成

4.1.1 核生成に有効な物質

核生成に有効な物質は, CROSLY, DOUGLAS と MONDOLFO⁷⁵⁾によると, (1)物質と融液との界面エネルギーが結晶と融液との界面エネルギーよりもずっと大きくなる, (2)物質と結晶との結晶格子の整合性がよくて, 界面エネルギーが低い, ものである. もし問題とする物質と結晶との結晶構造が類似し, 原子の結合方式に差異がないならば, その物質と結晶との結晶格子の不整合度 δ は TURNBULL と VONNEGUT⁷⁶⁾によると, 物質と結晶のちゅう密面の面間距離の差が Δa , 結晶のちゅう密面の面間距離が a であれば,

$$\delta = \Delta a/a \dots\dots\dots (11)$$

で示すことができる. この表示方法は物質と結晶との結晶構造が類似している場合はよいが, そうでない場合には適当しない. このような場合として, BRAMFITT⁷⁷⁾ はつぎの表示方法を提案している.

$$\delta = \sum_{i=1}^3 \frac{|d[uww]_s^i \cos \theta - d[uww]_n^i|}{d[uww]_n^i} \dots\dots\dots (12)$$

この式は物質の低指数面 $(hkl)_n$ 上に結晶の低指数面 $(hkl)_s$ が重なったときに生ずる不整合度を示すものである. $[uww]_s$ は $(hkl)_s$ 面内の低指数の方向で, $[uww]_n$ は $(hkl)_n$ 面内の低指数の方向である. $d[uww]_s$ および $d[uww]_n$ はそれぞれ $[uww]_s$ 方向および $[uww]_n$ 方向での原子間距離である. θ は $[uww]_s$ 方向と $[uww]_n$ 方向とのなす角度である. BRAMFITT は純鉄融液に種々の炭化物および窒化物粉末を添加して, 凝固時の過冷度の測定から, 添加剤中の TiN, TiC, SiC, ZrN, ZrC および WC は核生成を容易にすることを見だしている. 核生成に有効であつた6種の添加剤が核生成に必要なとした過冷度(特性過冷度) ΔT_c と不整合度 δ とのあいだには図 15 に示されるように $\Delta T_c = \delta^2/8$ の関係があり, 核生成物質として重要なことは不整合度が小さいことであるといえる.

KOSTYUCHENKO と OVSIENKO⁷⁸⁾ の報告によると, 溶鉄をルツボ内で凝固するとき, マグネシヤ・ルツボを使うと過冷せず, ベリリヤ・ルツボおよびジルコニア・ル

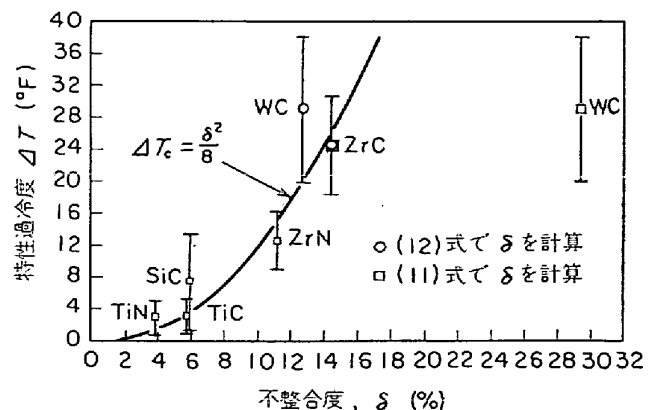


図 15. 純鉄中に含まれた核生成物質の不整合度 δ と特性過冷度 ΔT との関係⁷⁷⁾.

ツボを使うと、過冷度は $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ となり、そしてアルミナ・ルツボで $270\sim 280^{\circ}\text{C}$ の過冷度がえられる。これらのルツボ材が溶鉄の核生成に直接影響するのか、またはルツボ材と溶鉄との反応生成物が影響するのか明らかでない。純鉄に C を 0.05% 以上、Si を 0.07% 以上または Al を 0.10% 以上添加すると過冷しなくなる。Si および Al の含有量が一定で酸素量をますと、過冷度は増すことが知られる⁷⁹⁾。CHURCH ら⁴⁹⁾ は AISI 4330 の鋼に Ti または B の添加で結晶粒が微細化することを報告している。ほかに TURNBULL ら⁸⁰⁾ は Nb, V, Zr, B などの炉内添加、Cr, Mo, NbC, Mo_2C , TaC, TiC, ZrC, ZrN の注入流への添加が結晶粒微細化効果をもつとのべている。

BSCRA の HALL と JACKSON⁸¹⁾ はステンレス鋼の結晶粒微細化を目的とした一連の研究で、各種金属および酸化物の粉末を鑄型への注入流中に不活性ガスを使って吹き込んださいに現われる結晶粒微細化効果を調べている。この結果は窒化した FeCr 粉末と CaCN_2 粉末が有効であることを示している。これらの粉末の効果は溶鉄中の窒素量に依存し、最高の効果をうるための最適窒素量はステンレス鋼の鋼種によつて変化することが示されている。これらの粉末添加において、溶鋼を 50°C 以上に過熱すると、添加の効果が消失することが指摘されている。

添加物質が鑄塊の性質に悪影響を及ぼす場合には別の方法をとらねばならない。塗型に核生成物質を混入することによつて、結晶を微細化することができる。Ni 基および Co 基合金の結晶粒微細化に使用されるアルミン酸コバルトやケイ酸コバルトはこれらを融液に添加しても結晶粒の微細化に役立たないが、塗型に混入すると、効果が認められる⁸²⁾といわれている。REYNOLDS と TOTTLER⁸³⁾ は鑄塊の結晶粒微細化のために種々の金属または化合物の粉末を塗型中に混入する場合、粉末が鑄塊と同じ結晶構造をもち、格子の不整合度が $5\sim 10\%$ 以内であれば、目的を達すると結論している。鉄合金については Fe, TiC, ZrC, 酸化コバルト混合物がよいといわれている⁸⁰⁾。塗型剤の活用による鑄塊の結晶粒微細化は鑄型表面における融液の核生成現象に基づくものであるが、このような表面現象が鑄塊の表面層の凝固組織のみならず、しばしば中央部の組織にまで効果を及ぼすことは等軸粒生成機構として注目すべきことである。

4.1.2 不均質核生成の駆動力

(1) 熱的過冷 (チル晶説)

注入された融液が鑄型壁に接して熱的過冷し、この結果として核生成する。形成された核は注入流によつて鑄塊中央に運ばれ、そこで等軸晶として発達する。鑄塊中央において核が融解せずに生き残るためには注入温度が低いことが必要である。鑄型の熱拡散率が小さい場合および融液の流動が激しい場合には鑄型に接する領域のみ

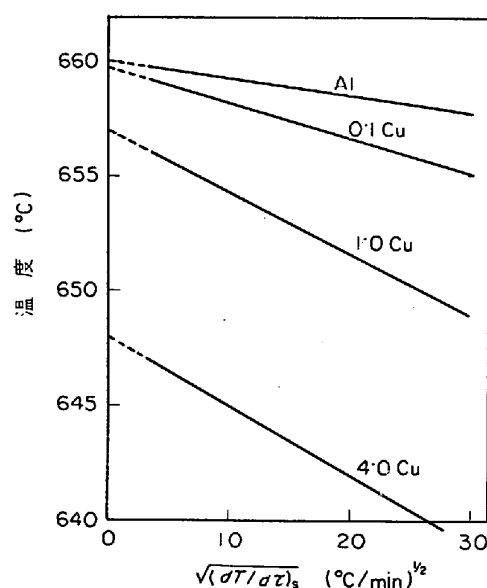


図 16. Al-Cu 合金のデンドライト先端の温度に及ぼす Cu 含有量と冷却速度, $(dT/dt)_s$ の影響⁸⁴⁾。冷却速度は鑄型の熱奪取速度。

ならず、鑄塊全域が過冷され、全域で核生成する。熱的過冷のために核生成する位置として鑄塊が空気と接する上部表面がある。ここは他の領域よりも早く冷却して、核生成するところである。

(2) 組成的過冷

成長している結晶前面の融液内に発生する組成的過冷域で核生成する場合がある。図 16 は Al-Cu 合金のデンドライト先端の温度と鑄型の熱奪取速度との関係を示した⁸⁴⁾もので、熱奪取速度の増加につれて結晶の界面温度は液相線温度から次第に低下する。この傾向は合金元素量の増加でより著しくなる。融液の流動のために融液内の温度こう配が小さくなると、融液全体が界面温度に低下することとなり、核生成が可能となる。THOMAS と SPITTLE⁸⁵⁾ は塩化アンモニウム溶液を使って、等軸晶発生の機構について言及し、凝固初期に上部表面近くに存在する水に富化した溶液中で不均質核生成がおり、この核が沈降して等軸晶を形成するとのべている。この機構は組成的過冷説を拡張したもので、凝固速度が十分に小さいために組成的対流 (constitutional convection) が生ずる場合に可能になると考えられている。

4.2 結晶増殖に基づく等軸晶形成

すでに晶出している結晶の一部が分断遊離して、融液中に放出され、そこで等軸晶を形成すると考えるものである。ここで問題となるのが結晶、とくにデンドライトの分断の機構で、

(1) 融液の流れによるデンドライトの枝の機械的な破断。

(2) 融液の流れによるデンドライトの枝の熱的な融断、デンドライト間隙の融液が流動すると、その融液温

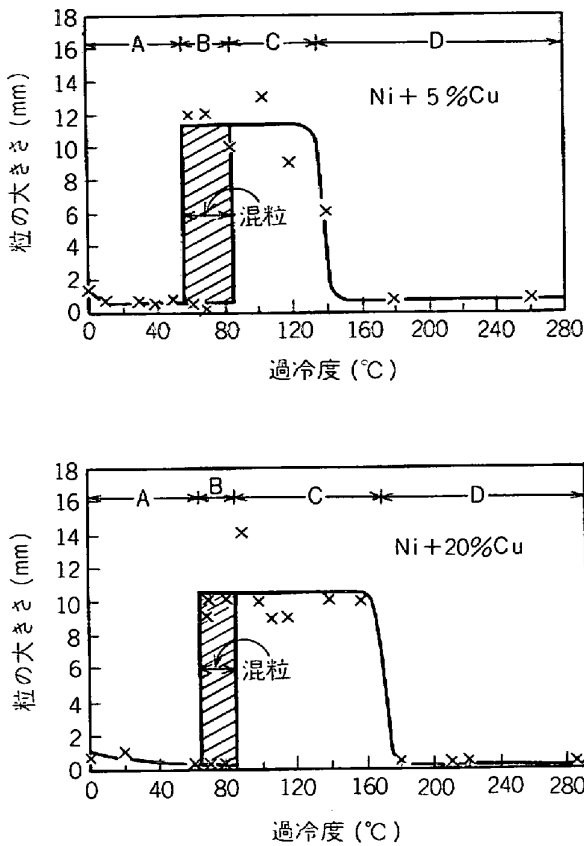


図 17. Ni-5% Cu と Ni-20% Cu 合金の過冷度と結晶粒の大きさ⁸⁶⁾.

度は変動し、デンドライトの枝が高温の融液にさらされると枝のつけ根が再融解して枝の先端が融液中に遊離する。

(3) デンドライトの枝間隔を広げようとする結晶の粗大化機構によつて、デンドライトの枝のつけ根が再融解する。

最近、TARSHIS, WALKER と RUTTER⁸⁶⁾ は十分な過冷度をもつた Ni-Cu 合金融液を種々の過冷度で、融液に機械的衝撃を与えて核生成し、過冷度と結晶粒度との関係を調べている。図 17 はその結果の一例で、過冷度が小さい A 領域と、一方過冷度が大きい D 領域で結晶粒が微細化することが知られる。前者は結晶増殖機構に起因し、後者は結晶の成長にともなつて生ずる衝撃による核生成に起因すると考えられている。過冷度が中間の C 領域で結晶粒が粗大となるのはデンドライトの 1 次の枝が長く、密にのびて、2 次の枝が成長する余地が少ないためと考えられている。また彼らは合金元素の役割を調べるために、Ni 合金と Al 合金を使つて、結晶粒の微細化に有効な元素は $|m|(1-k_0)C_0/k_0$ で表わされるパラメータが大きいものであることを確かめている。ここで m は液相線こう配である。

4.3 マクロ偏析

鑄塊内でのマクロ偏析の度合は凝固中の融液の流動な

らびに凝固形態に影響される。したがつて、鑄塊内での対流が定量的に解析されていない現在、マクロ偏析の定量的な解析も完全ではない。COLE⁸⁷⁾ は固液界面が鉛直に存在し、温度こう配が水平にある場合に、界面に平行な融液の流れの最高速度 V_m を求めている。

$$V_m = 4 \cdot 2 \left(\frac{g \beta}{Pr + 0.63} \right)^{1/2} (\Delta T \cdot h)^{1/2} \dots\dots (13)$$

ここで、 g は重力加速度、 β は熱膨張係数、 Pr はプラントル数、 ΔT は界面とバルクの融液との最高温度差、 h は固液界面の高さである。流れの速度は温度こう配が大きい、プラントル数が小さいと大きくなるといえる。対流が存在すると、融液中の温度こう配は対流がないときよりも小さくなる。SZEKELY と STANCK⁸⁸⁾ は鉛直のせまい間隙内に融液が存在して、側面から凝固が進むさいに生ずる対流の速度を求めている。

これらの対流は自然対流であるが、組成的対流がフレックル(freckle)を作ることがある⁸⁹⁾。フレックルとは鉛直方向に生じたマクロ偏析による欠陥で、合金鋼、Ni 基合金がある条件で凝固したときに現われるものである。COPLEY ら⁹⁰⁾ は NH_4Cl 水溶液を上向きに凍結してゆくと、固液共存域の液体はバルクの液体より密度が小となつて、固液共存域内をジェットのように噴出上昇することがあることを認めている。液体が噴流となつて通つた部分の結晶は他の結晶と組成的に相違することとなる。液体の上部より下部のほうがより低密度であるほど液体は噴出しやすいが、この噴出しやすさを定量的に示すと、

$$\Delta\psi = \frac{g \beta}{6 \alpha} \frac{(T_L - T_S)(C_S - C_L)(\rho_L - \rho_S)}{G^2} \dots\dots (14)$$

で表わすことができる。 $\Delta\psi$ をフレックル・ポテンシャルという。ここで、 α は液体密度の温度係数 ($=\partial\rho/\partial T < 0$) で、 β は液体密度の溶質濃度係数 ($=\partial\rho/\partial C < 0$) である。 g は重力加速度、 G は温度こう配、 T_L と T_S は液相線と固相線の各温度、 C_S と C_L は T_S と T_L の各温度における液相線濃度、 ρ_L と ρ_S は固液共存域の固相界面と液相界面での各液体密度を示す。(14)式からわかるように、フレックルを作るには $\Delta\psi$ がある値以上、すなわち温度こう配がある値以下でなければならない。一定の温度こう配のときにはフレックルの量が凝固時間、 $\theta_f (= (T_L - T_S)/RG)$ に比例することが知られている。 R は成長速度である。したがつて、フレックルをおこす臨界凝固時間を θ_{f^*} とすると、 $R < (T_L - T_S)/\theta_{f^*} \cdot G$ でフレックルがおこる。以上は(下から上に成長する)柱状晶域でのフレックル発生条件を示すが、同じ成長方向の等軸晶域では $R < K_T G_S / \Delta H$ がフレックル発生条件である。 K_T は熱伝導率、 G_S は固体中の温度こう配、 ΔH は融融潜熱である。もし凝固前面が凹形になつていて、下側に固液共存域があれば、フレックルは鑄型壁近くでおこることとなる。

融液の流動は上述のような熱的および組成的対流の結

果生ずるが、他に凝固収縮および熱収縮によつてもおこる。フレックル現象および結晶の重力偏析傾向は種々の偏析を作る可能性がある。融液の流動とマクロ偏析との関係を定量的に扱つたものに BURTON ら⁹¹⁾の式があるが、これは固液界面が平面である場合で、

$$k_e = \frac{k_0}{(1-k_0)\exp(-R\delta/D) + k_0} \dots\dots\dots (15)$$

で示すことができる。ここで k_e は実効分配係数、 δ は境界層厚さ、 R は成長速度、 D は融液内の溶質の拡散係数である。SHARP と HELLAWELL⁹²⁾ はデンドライト形態で結晶が成長する場合でも (15) 式を改良することによつて、実効分配係数 k_e はつぎのように求めることができるのとべている。ここで実効分配係数は結晶の平均濃度とバルクの融液濃度との比である。

$$k_e = \frac{k_0}{(k_s - k_0)\exp(-R\delta/D) + k_0} \dots\dots\dots (16)$$

上式の $k_s = C_s / \bar{C}_s$ で、 C_s はデンドライトのセル先端濃度、 \bar{C}_s は結晶内の平均濃度である。著者らはこの式が妥当なものであるとのべているが、デンドライト形態で結晶が成長するとき、成長速度および温度こう配によつて、 δ の値が変化すると考えられるので、(16) 式が妥当であるかどうかはさらに検討する必要がある。

5. お わ り に

鑄塊の組織（ミクロおよびマクロ）形成に凝固条件がどのように関係するかを最近の文献を中心にのべた。鋼の凝固に関連した文献はできるだけ多くとりあげたつもりであるが、まだ多くがもれているかもしれない。ここにあげた文献の結果から知られるように、まだいくつかの点で異なつた結果が出されているが、これらについては今後の研究を期待したい。

文 献

- 1) 浅野, 松永: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1916
- 2) 鈴木: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1942
- 3) W. A. TILLER, J. W. RUTTER, K. A. JACKSON, and B. CHALMERS: Acta Met., 1 (1953), p. 428
- 4) W. W. MULLINS and R. F. SEKERKA: J. Appl. Phys., 35 (1964), p. 444
- 5) R. F. SEKERKA: J. Appl. Phys., 36 (1965), p. 254
- 6) R. F. SEKERKA: J. Crystal Growth, 3, 4 (1968), p. 71
- 7) K. G. DAVIS and P. FRYZUK: J. Crystal Growth, 8 (1971), p. 57
- 8) G. A. CHADWICK: Fractional Solidification, Part 1, ed. by Ziel/Wilcox, (1967), p. 113 [Merrel Dekker Inc.]
- 9) G. J. DAVIES: The solidification of metals, (ISI), (1967), p. 66
- 10) L. R. MORRIS and W. C. WINEGARD: J. Crystal

- Growth, 5 (1969), p. 361
- 11) R. J. SCHAEFER and M. E. GLICKSMAN: Met. Trans., 1 (1970), p. 1973
- 12) W. A. TILLER and J. W. RUTTER: Can. J. Phys., 34 (1956), p. 96
- 13) 佐藤: Al および Al 合金の凝固に関する研究, 東北大学学位論文 (1969)
- 14) G. F. BOLLING and W. A. TILLER: J. Appl. Phys., 31 (1960), p. 2040
- 15) L. F. DONAGHEY and W. A. TILLER: The solidification of metals, (ISI), (1967), p. 87
- 16) K. G. DAVIS: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1668), p. 2091
- 17) J. O. COULTHARD and R. ELLIOTT: J. Inst. Metals, 93 (1967), p. 21
- 18) 鈴木, 長岡: 金属学会誌, 33 (1969), p. 658
- 19) B. CHALMERS: Principles of Solidification, (1964), p. 164 [John Wiley & Sons, Inc.]
- 20) W. A. TILLER and J. W. RUTTER: Can. J. Phys., 34 (1956), p. 96
- 21) E. L. HOLMES, J. W. RUTTER, and W. C. WINEGARD: Can. J. Phys., 35 (1957), p. 1223
- 22) T. S. PLASKETT and W. C. WINEGARD: Can. J. Phys., 38 (1960), p. 2040
- 23) T. F. BOWER, H. D. BRODY, and M. C. FLEMINGS: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 624
- 24) T. Z. KATTAMIS and M. C. FLEMINGS: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 992
- 25) S. V. SUBRAMANIAN, C. W. HAWORTH, and D. H. KIRKWOOD: JISI, 206 (1968), p. 1027
- 26) M. C. FLEMINGS, R. V. BARONE, S. E. URAM, and H. F. TAYLOR: Modern Castings, 40 (1961), 3, p. 82
- 27) M. C. FLEMINGS: Modern Castings, 46 (1964), 1, p. 353
- 28) 茨木, 岡本, 岸武: 金属学会誌, 30 (1966), p. 1068
- 29) W. A. TILLER: JISI, 192 (1959), p. 338
- 30) 茨木, 岡本: 金属学会誌, 31 (1967), p. 450
- 31) 茨木, 岡本, 岸武: 金属学会誌, 32 (1968), p. 670
- 32) M. C. FLEMINGS, R. V. BARONE, and H. D. BRODY: MIT Interim Report Contract No. DA-19-020-AMC-5443 (1967)
- 33) M. C. FLEMINGS, D. R. POIRIER, R. V. BARONE, and H. D. BRODY: JISI, 208 (1970), p. 371
- 34) P. K. ROHATGI and C. M. ADAMS, Jr.: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1337
- 35) 茨木, 岡本, 松本: 金属学会誌, 32 (1968), p. 396
- 36) 茨木, 岡本, 松本: 金属学会誌, 33 (1969), p. 214
- 37) T. Z. KATTAMIS and M. C. FLEMINGS: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1523
- 38) G. S. COLE: Met. Trans., 2 (1971), p. 357
- 39) 岡本, 岸武, 別所: 未発表

- 40) J. A. HORWATH and L. F. MONDOLFO: *Acta Met.*, 10 (1962), p. 1037
- 41) T. Z. KATTAMIS, J. C. COUGHLIN, and M. C. FLEMINGS: *Trans. Met. Soc. AIME*, 239 (1967), p. 1504
- 42) B. P. BARDES and M. C. FLEMINGS: *Modern Castings*, 50 (1966), p. 100
- 43) T. Z. KATTAMIS, U. T. HOLMBERG, and M. C. FLEMINGS: *J. Inst. Metals*, 95 (1967), p. 343
- 44) K. H. CHIEN and T. Z. KATTAMIS: *Z. Metallk.*, 61 (1970), p. 475
- 45) D. ALTENPOHL, R.-C. FORNEROD, and A. STEIN-
GGER: *Z. Metallk.*, 60 (1969), p. 576
- 46) R. E. SPEAR and G. R. GARDNER: *Trans. Amer. Found. Soc.*, 71 (1963), p. 209
- 47) 鈴木 (章), 鈴木 (武), 長岡, 岩田: *金属学会誌* 32 (1968), p. 1301
- 48) 鈴木, 中村, 落田: *鑄物*, 40 (1968), p. 206
- 49) N. CHURCH, P. WIESER, and J. F. WALLACE: *Modern Castings*, 49 (1966), p. 129
- 50) 鈴木, 長岡: *金属学会誌*, 34 (1970), p. 925
- 51) J. J. KRAMER, G. F. BOLLING, and W. A. TILLER: *Trans. Met. Soc. AIME*, 227 (1963), p. 274
- 52) R. M. SHARP and A. HELLAWELL: *J. Crystal Growth*, 6 (1970), p. 253
- 53) L. R. MORRIS and W. C. WINEGARD: *J. Inst. Metals*, 97 (1969), p. 220
- 54) A. KOHN and J. PHILIBERT: *Mem. Sci. Rev. Met.*, 57 (1960), p. 291
- 55) H. THRESH, M. BERGERON, F. WEINBERG, and R. K. BUHR: *Trans. Met. Soc. AIME*, 242 (1968), p. 853
- 56) R. D. DOHERTY and D. A. MELFORD: *JISI*, 204 (1966), p. 1131
- 57) R. D. DOHERTY and A. FEEST: *The solidification of Metals*, (ISI), (1967), p. 102
- 58) H. BRODY and M. C. FLEMINGS: *Trans. Met. Soc. AIME*, 236 (1966), p. 615
- 59) T. F. BOWER, H. D. BRODY, and M. C. FLEMINGS: *Trans. Met. Soc. AIME*, 236 (1966), p. 624
- 60) A. HELLAWELL: *The solidification of Metals* (ISI), (1967), p. 83
- 61) J. R. BLANK and F. B. PICKERING: *The Solidification of Metals*, (ISI), (1967), p. 370
- 62) T. Z. KATTAMIS and M. C. FLEMINGS: *Trans. Met. Soc. AIME*, 233 (1965), p. 992
- 63) P. J. AHEARN and F. C. QUIGLEY: *JISI*, 204 (1966), p. 16
- 64) F. WEINBERG and R. K. BUHR: *JISI*, 207 (1969), p. 1114
- 65) 鈴木, 岩田, 戸田: *金属学会誌*, 33 (1969), p. 839
- 66) T. Z. KATTAMIS: *Z. Metallk.*, 61 (1970), p. 856
- 67) T. Z. KATTAMIS and M. C. FLEMINGS: *Modern Castings*, 52 (1967) 1, p. 97
- 68) T. S. PIWONKA and M. C. FLEMINGS: *Trans. Met. Soc. AIME*, 236 (1966), p. 1157
- 69) J. CAMPBELL: *Trans. Met. Soc. AIME*, 245 (1969), p. 2325
- 70) S. Z. URAM, M. C. FLEMINGS and H. F. TAYLOR: *Trans. Amer. Found. Soc.*, 68 (1960), p. 347
- 71) R. F. POLICH and M. C. FLEMINGS: *Modern Castings*, 47 (1965) 2, p. 84
- 72) J. CISSÉ and G. F. BOLLING: *J. Crystal Growth*, 10 (1971), p. 67
- 73) J. FEHLING and E. SCHEIL: *Z. Metallk.*, 53 (1962), p. 593
- 74) W. PATTERSON, S. ENGLER, and R. MOSER: *Gie-
sserei Forsch.*, 21 (1969), p. 51
- 75) P. B. CROSLY, A. W. DOUGLAS, and L. F. MON-
DOLFO: *The Solidification of Metals*, (ISI), (1967), p. 10
- 76) D. TURNBULL and R. VONNEGUT: *Indut. Eng. Chem.*, 44 (1952), p. 1292
- 77) B. L. BRAMFITT: *Met. Trans.*, 1 (1970), p. 1987
- 78) V. P. KOSTYUCHENKO and D. E. OVSIENKO: *Growth of Crystals.*, 3 (1962), p. 49
- 79) A. HOFFMANN: *Arch. Eisenhüttenw.*, 38 (1967), p. 785
- 80) G. K. TURNBULL, D. M. PATTON, G. W. FORM, and J. F. WALLACE: *Trans. Amer. Found. Soc.*, 69 (1961), p. 792
- 81) H. T. HALL and W. J. JACKSON: *The Solidifi-
cation of Metals*, (ISI), (1967), p. 313
- 82) R. C. FEAGIN: *US Patent* 3, 259, 948
- 83) J. A. REYNOLDS and C. R. TOTTLE: *J. Inst. Metals*, 80 (1951), p. 93
- 84) L. BÄCKERUD and B. CHALMERS: *Trans. Met. Soc. AIME*, 245 (1969), p. 309
- 85) P. M. THOMAS and J. A. SPITTLE: *J. Inst. Metals*, 99 (1971), p. 167
- 86) L. A. TARSHIS, J. L. WALKER, and J. W. RUTTER: *Met. Trans.*, 2 (1971), p. 2589
- 87) G. S. COLE: *Trans. Met. Soc. AIME*, 239 (1967), p. 1287
- 88) J. SZEKELY and V. STANCK: *Met. Trans.*, 1 (1970), p. 2243
- 89) A. F. GIAMEI and B. H. KEAR: *Met. Trans.*, 1 (1970), p. 2185
- 90) S. M. COPLEY, A. F. GIAMEI, S. M. JOHNSON, and M. F. HORNBECKER: *Met. Trans.*, 1 (1970), p. 2193
- 91) J. A. BURTON, R. C. PRIM, and W. P. SLICHTER: *J. Chem. Phys.*, 21 (1953), p. 1987
- 92) R. M. SHARP and A. HELLAWELL: *J. Crystal Growth*, 8 (1970), p. 29