

討12 急冷凝固、過冷却、準安定平衡

京都大学工学部 新宮秀夫、小林敏二郎、 大学院 石原慶一、西谷滋人

1. はじめに

急冷凝固が新しいプロセスとして最近注目されている。鉄鋼材料において急冷といえば焼き入れによるマルテンサイトの形成と鑄造における鑄鉄のチルが従来なじみの深い現象である。これらはいずれも準安定相が形成されることによる材料の性質の変化が急冷というプロセスにより生じたものである。それではなぜ急冷すれば準安定相が形成されるのであろうか。その原因のひとつは、急冷中には長距離の原子の拡散が困難であり、複雑な構造の結晶相が形成されたり組成の異なる多相組織が出来難いためである。これはいわゆるkinetic(動的)な原因と呼び得るものであるが、従来はこの点がやや強調されすぎたきらいがある。動的な原因はしかし取り扱いが難しく、形成されるであろう組織を予測することはこの方向からは取り組み難い。他方、準安定相が形成されるためには一定以上の大きさの過冷却が必要であり、したがって急冷凝固による準安定相形成の原因としてまず急冷に際して生ずる過冷却の大きさを考えることが重要だとする見方も出来る。これは、ある過冷却状態で起こり得る平衡を考えるのであるから熱力学的な原因と呼び得る。

準安定相の形成にはもちろん動的、熱力学的要因いずれもが関与するわけであるが、熱力学的条件がまず満足されることが必要であり、その条件が、端的には必要最小限の過冷却度はどれ程か、を知ることがまず肝要である。更に言うならば準安定平衡状態図が何等かの手段で明らかとなれば、準安定相形成の成否の予測には有用であろう。以下に準安定平衡状態図の例、急冷凝固との関連、更に熱

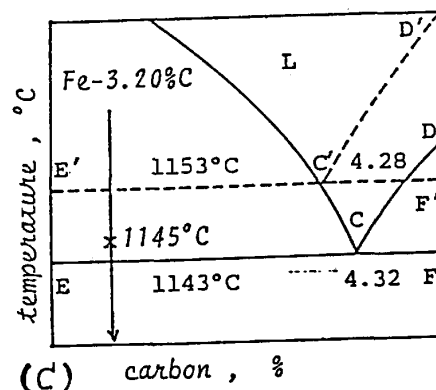
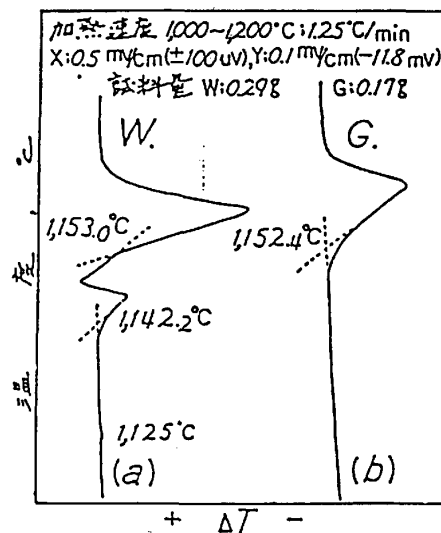


Fig.1 DTA thermograms of Fe-3.2%C samples (1).

(a) heating of white cast iron, showing the melting endothermal reaction at 1142°C followed by a small solidification exothermal peak, then the equilibrium melting endothermal peak at 1153°C.

(b) heating of grey cast iron showing no endothermal peak at 1142°C.

(c) stable and metastable eutectic phase diagram of Fe-C system.

力学的条件が満足されたとき準安定相が安定相に先んじて形成される動的な条件の考察について述べる。

2. 過冷却と準安定平衡状態図

準安定平衡状態図として最も良く知られているのはFe-C系のいわゆるdouble diagramであろう。しかしこの系で準安定なセメンタイトが現れるのは冷却条件による動的なものであって準安定平衡によるものでは無いと考える人も多い。この点を明確に示す実験例が、Fig.1に示した熱分析結果である(1)。この実験によると、セメンタイトは1142℃まで加熱されると一旦融解して γ 相と過冷却液体となり、そのまま放置(等温)すると黒鉛と γ 相の共晶凝固が起こる。その後加熱すればもちろん黒鉛共晶温度1153℃で融解する。このような準安定相の準安定的融解現象はdouble diagramが決して動的要因によって生まれたものではなく熱力学的に平衡が成り立ち、明確に相変化温度の決定出来るものであることを証明している。さてFe-C系では安定共晶と準安定共晶の温度差が10℃以下であるため、その程度の過冷却は容易に生ずる。したがって鑄鉄の場合には金型に鑄込むだけで十分である。しかし、もしdouble diagramの共晶温度の差が数10,数100度もあればどうなるであろうか。その例がFig.2に示したNi-C系の場合である。この系では268K以上の過冷却凝固でないとNi₃C相は発生しない。実験によると、単ロール法による急冷では γ 相とNi₃Cの2相組織を得ることは難しく、graphiteが含まれるが、twin roll法ではgraphiteを含まない2相組織が得られている(2)。このようにして形成された準安定相はFig.2に示したように準安定的な炭素の固溶限を与える。

以上の例のように準安定平衡状態図は準安定相形成のために必要な最小限の過冷却度を示してくれるが、過飽和固溶体を準安定相と

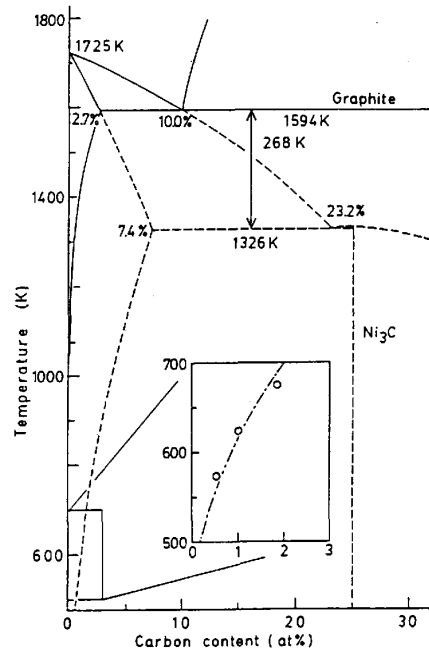


Fig.2 The double diagram of Ni-C (2) system. The metastable carbide phase will not be formed unless the liquid undercooling exceeds 268K.

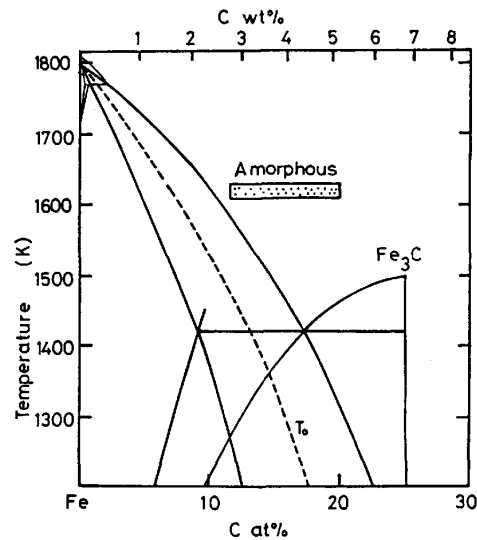
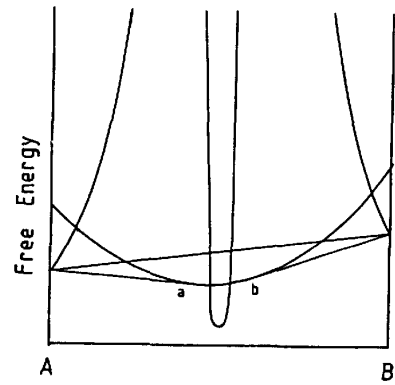


Fig.3 Calculated T_0 curve for liquid and gamma phase for Fe-C system (3).

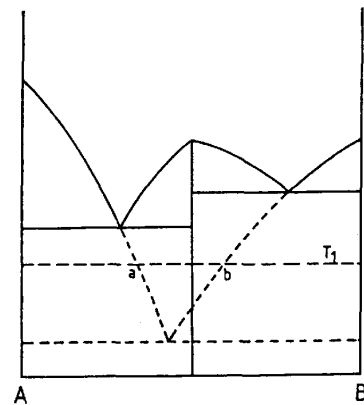
見るならば、液体が元素分離することなく固溶体に凝固するのに必要な最小限の過冷却度を示してくれるのが T_0 曲線であるといえる。Fig.3にFe-C系における T_0 曲線の計算例を示す。

3. アモルファス相形成と準安定平衡状態図

アモルファス金属とは大まかに言えば液体が大きく過冷却して、ガラス転移温度 T_g を過ぎて冷却され構造が凍結した状態であると言える。どのような合金がアモルファスになりやすいかについては多くの論議があろうが、液体構造が低温まで安定であることが大切であることは当然である。したがってアモルファス合金形成が最初に報告された当初から“深い共晶”を持つ合金がアモルファス形成の目安とされて来た。しかし低い温度まで液体構造が“安定”という考えを拡張して“準安定”とまで考えると、多くのアモルファス合金について形成容易さの説明がつくようになる。すなわちFig.4に示すような合金状態図を考えると金属間化合物の核形成さえ起こらなければ液相は準安定共晶温度まで容易に過冷却されるであろう。もし準安定共晶温度が T_g 以下にあれば、完全に動的な要因なしに(急冷を必要とせず)準安定的にアモルファスが形成され得るはずである。



A B



A B

Fig.4 A schematic phase diagram with deep "metastable eutectic" and corresponding free energy diagram drawn at T_1 (4).

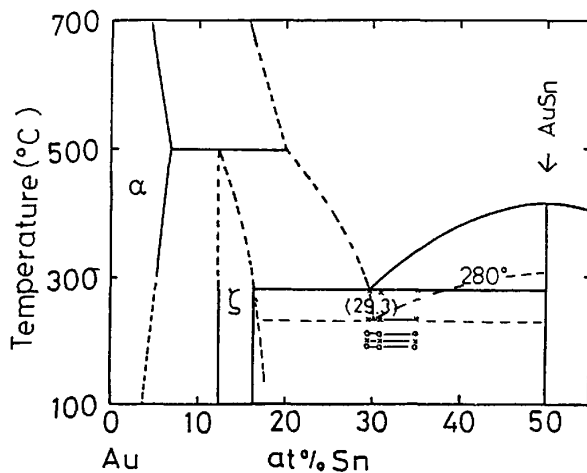


Fig.5 A metastable eutectic reaction in Au-Sn system found by the droplet undercooling experiment(5).

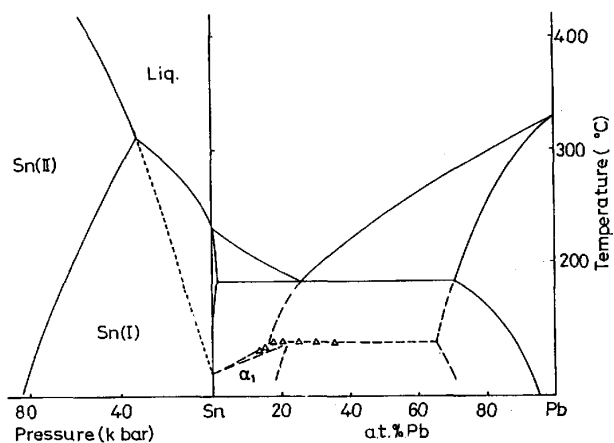


Fig.6 A metastable peritectic reaction in Pb-Sn system found by the droplet undercooling experiment(6).

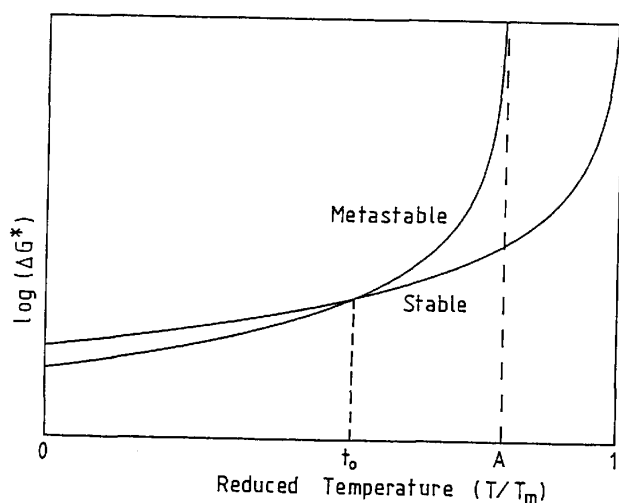


Fig.7 Temperature dependence of the free energy for the formation of a critical nucleus, ΔG^* , for stable and metastable solid.

A refers to the melting point of the metastable phase. T_m is that for the stable phase. At temperatures below t_0 nucleation of metastable phase is more probable than that of the stable phase (7).

その例が最近報告されている。純金属混合物の低温熱処理に伴う固相反応によるアモルファス化(4)である。この現象は、純金属の混合物、たとえばFig.4におけるA, B 元素が、準安定的に融解したと考えれば納得が行く。つまり純金属の混合物の持つ自由エネルギーは、例えば温度Tでは過冷却液体のそれより高かったわけである。このように大きな過冷却を伴う準安定共晶の存在と、その実験的検証は、小滴法による大過冷却の実験により示すことが出来る。その例をFig.5にAu-Sn系の場合について示す(5)。またFig.6には、深い準安定包晶反応の実例をPb-Sn系について示した(6)。Au-Sn, Pb-Snの場合は準安定共晶、包晶温度が、安定共晶温度よりそれぞれ46℃および55℃低い温度である。この程度の過冷却度では過冷却液体は T_g よりはるかに高い温度でありアモルファス固相とはならないが、準安定反応によって準安定固相が過冷却液体になる現象は明確に認めることができる。

4. 過冷却液体からの準安定相形成条件

以上のように準安定相はある程度の過冷却を与えると、多くの系において形成されることがわかる。しかし、いずれの場合にも液相との自由エネルギー差、すなわち相形成の駆動力は安定相の方が準安定相のそれより大きいわけである。にもかかわらず準安定相が安定相に先んじて生ずる場合があるのは何故であろうか。この問題は古くにはオストワルドが経験的に調べ、相変化は自由エネルギー差のより少ない順に起こるとする“step rule”が提唱された。この説には色々と異論もあるが、古典核形成論による考察からすると、Fig.7に示すように、過冷却度が大きくなると準安定相の核形成頻度が安定相のそれを上回る一般的傾向があるようである(7)。

- (1) 尾崎良平、岡田明、三宅秀和：鑄物, 51(1979)327. (2) K.N. Ishihara, S.R. Nishitani, H. Miyake and P.H. Shingu: Int. J. Rapid Solidification, 1(1984-5)51.
 (3) 新宮秀夫、石原慶一：鉄と鋼, 69(1983)1087. (4) 新宮秀夫、石原慶一：固体物理 (アグネ) Vol. 20(1985)近刊. (5), (6) P.H. Shingu他投稿中
 (7) K.N. Ishihara, M. Maeda and P.H. Shingu: Acta Met. to be published.