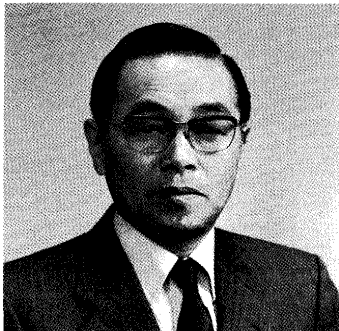


知っておきたい金属凝固の基礎 (I)

郡司 好喜

Koki GUNJI

Introduction to Solidification of Metals (I)



郡司 好喜

1925年1月8日生

1949年3月 東北大学金属工学科卒業

1962年2月 工学博士の学位授与

1959年2月 東北大学助教授

1959年7月 科学技術庁金属材料技術研究所に出向

製錬研究室長, 製鋼研究室長を歴任

1982年6月 住友金属工業株に入社, 主席研究員, 研究主幹を歴任

1990年10月 株レオテック顧問就任

1993年9月 退社

講義を始める前に

「日本語で読み, 考えることのできる金属凝固の基礎の本」はないものだろうかという疑問と熱望が, 昭和41年9月に日本学術振興会製鋼第19委員会凝固現象協議会のお世話をするようになってから頭を離れることがありませんでした。ある時, 東京大学の佐野信雄先生 (当時「鉄と鋼」の編集委員長) から「凝固の講義」を書くようという要請を受けましたが, 自分はそうした期待に応えられるだけの専門家ではないという深い自覚から強く辞退しました。しかし, 日本語の本が欲しいという30年近い自分の熱望には勝つことができず, 拙ない筆をとる決心をいたしました。

素人の不遜な思上りに不満の方も沢山おられることと存じますが, 素人は自分の分らない所を一生懸命に理解することでそれを多くの人に伝えたいと努力するものです。あるいは, 講義の中に誤った所が出てくるかも知れませんが, 素人の犯した誤りと御容赦いただければ幸であります。

なお, 執筆に必要な多くの文献は, 住友金属工業(株)研究開発本部製鋼研究部, NKK総合材料技術研究所京浜製鋼研究室及び(株)レオテックの皆様の御協力によって得られたものであります。皆様の温かい御協力に心から御礼申し上げます。

目次

知っておきたい金属凝固の基礎 (I)

はじめに

1. 凝固の熱力学

1-1 純金属の熱力学

1-2 2元合金の熱力学

1-3 分配係数

2. 核生成

2-1 均質核生成

2-2 不均質核生成

2-3 温度で変る核生成過程

知っておきたい金属凝固の基礎 (II)

3. 固-液界面の構造とその不安定性

3-1 ファセット成長と非ファセット成長

3-2 小さな結晶の成長速度

4. 固-液界面の安定性

4-1 合金の固-液界面に起る組成的過冷

4-2 合金の組成的過冷とサブ組織の変化

4-3 固-液界面の安定性のMullins-Sekerkaの解析

知っておきたい金属凝固の基礎 (III)

5. 単相合金の凝固組織: セル及びデンドライト

5-1 熱の流れと凝固組織

5-2 デンドライトの形態と結晶学

5-3 デンドライトの成長条件

平成4年9月24日受付 平成6年1月14日受理 (Received on Sep. 24, 1992; Accepted on Jan. 14, 1994) (依頼講義)

Key words: (第1章) solidification; thermodynamics; free energy; hierarchy; chemical potential; partition coefficient; stable equilibrium; metastable equilibrium; local equilibrium.

(第2章) nucleation; homogeneous nucleation; heterogeneous nucleation; capillary effect; nucleus; supercooling; disregistry.

- 5.4 デンドライトの安定性基準
- 5.5 合金のデンドライト先端の曲率半径
- 5.6 デンドライトの大きさ

知っておきたい金属凝固の基礎(IV)

- 6. 多相合金の凝固
 - 6.1 共晶合金の凝固
 - 共晶の形態
 - 凝固と共晶組織の大きさ
 - デンドライトと共晶の競争成長
 - 6.2 包晶合金の凝固
 - 包晶反応
 - 包晶変態
 - 準安定 β 相の液体からの晶出
 - 多成分合金の包晶変態

はじめに

液体から固体への変態である凝固現象は、材料の生産プロセスから固体物理までの広い範囲にわたり大変に重要な役割を演じている。鉄鋼その他の金属の造塊、連続鋳造および鋳物の鋳造などの他に、電子材料となるけい素の単結晶鋳造、いろいろな急速凝固、溶接、ろう付など、すべて凝固プロセスそのものと言える。天然の素材を利用するのでなければ、固体材料の多くは凝固プロセスを経て造られていると言えるだろう。

従って、材料の品質だけでなく生産プロセスを効率的に制御するためには、できるだけ詳細に、かつ正確な凝固現象の解明が必要となってくる。鋼の連続鋳造としても、現在の技術が完成されたものとはとても思われず、さらに素晴らしい技術に完成される可能性は十分残されているように思える。精巧なシミュレーションモデルの構成として、基礎現象の十分な理解があってこそ可能になるのではないだろうか。

勿論十分に説明し切れるものではないだろうが、素晴らしい技術の進歩に欠くことのできない凝固現象に関する知識を十分に広げるのに知っておきたい金属凝固の基礎を、著名な教科書^{1)~4)}や多くの素晴らしい研究論文を参考としながら紹介してゆきたい。その内容は、熱力学、核生成、界面の安定性、組織の形成、溶質の再分布などにする予定である。

1 凝固の熱力学

液体から固体への変態と言え凝固プロセスでは、遠距離にわたる無秩序な状態に配列された原子が、自由エネルギーの低い安定な結晶状態に速やかに配列される。個々の原子の振る舞いを明らかにすることが大変難しい現在では、凝固プロセスの解明や予測の1つの手段として熱力学を利用することになる。それでは、

熱力学はどこまで活躍できるのだろうか？

熱力学では、物体系が有限の時間内にどんな状態へも変化しない状態を“平衡”と呼ぶが、とくにその系が外界あるいはその他の系と境を接している時に大きな意味をもっている。境を接して平衡状態にある系の性質が分ると、同じような性質をもった一連の他の系あるいは平衡している他相の性質さえ予測することもできるだろう。

一方、熱の流れの中で進行する凝固プロセスでは、系全体にわたって熱力学的平衡が実現することは極めて難しく、マクロ的には非平衡系である。我々が経験する多くの通常凝固では、固-液界面において局所的には平衡が成立しているという仮定の合理的な場合が多い。しかし、過冷状態が実現し易い急冷凝固では、この局所的な平衡さえ期待できない。

こうした非平衡状態を“非可逆熱力学”で解明しようと試みられてはいるが、十分な成果が得られたとは言えないようである。

1.1 純金属の熱力学

一定圧力下にある一成分系では、1相だけであれば広い温度範囲に存在できるが、2相が共存できるのは一定温度のみであることは相律の教える所である。

図1-1⁵⁾⁶⁾は液相と平衡する融点をもった3固相 α, β, γ および融点をもたず液相からは生成されない固相 δ 、蒸気の各相の自由エネルギーの温度変化を示す。このような自由エネルギーの高低を自由エネルギーのヒエラルキーと呼んでいる。

温度と圧力が一定の条件では自由エネルギーの最も低い相が安定となるが、特殊な条件の下では自由エネルギーの高い相が準安定相として存在することもあり得る。冷却に際し、 α の核生成が抑制されると液相は過冷されて液相の自由エネルギー曲線に従って変化し、 β 相あるいは γ 相に核生成があればその時点で β 相あるいは γ 相が析出する。しかし、 β 相や γ 相の核生成も抑制されると液相はさらに過冷され、これらの固相についても準安定となる。その上ガラス遷移

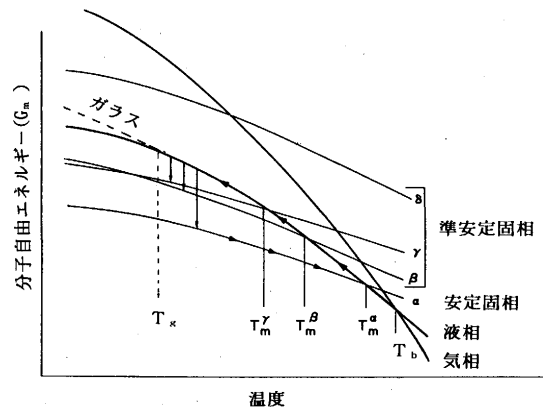


図1-1 自由エネルギーのヒエラルキーの模式図。 T_m^a, T_m^b, T_m^c は各固相の融点。 T_b は沸点、 T_g はガラス転移温度を示す

点以下に過冷されるとアモルファス相が生成することになる。このように過冷度が大きいほど多くの準安定相が生成することを図1-1は教えてくれる。

蒸気自由エネルギー変化と液体および各固相も同じ関係にあり、しかも蒸気から固体が生成する場合を考えると自由エネルギーの差は液体の場合より大きい。BakerとCahn¹⁻⁵⁾によると過冷液体や過冷蒸気と生成する固体との自由エネルギー差は、近似的にそれぞれ $\Delta TL/T_m$ および $\Delta TL_v/T_b$ と表される。金属のような低粘度の物質では核生成の理論から $\Delta T/T_m \approx 0.3$ と見積られるが、蒸気を急冷する場合は $\Delta T/T_b$ が非常に大きくなる。さらに、 $L_v \gg L$ なので、過冷液体から固体が生成する時の自由エネルギー差よりも、過冷蒸気から固体が生成する場合の自由エネルギー差がはるかに大きいことが理解できる。気相法による薄膜作成でアモルファス相や準安定相が作られているのはこうした原理によるものである。

1.2 2元合金の熱力学

1.2.1 安定相平衡

合金の平衡状態図を横目で見ながら考えると、一定圧力下にある2成分系では2相の平衡が広い温度範囲に存在できるが、3相は一定の温度でのみ共存できることが分る。純金属の場合は、各温度において最低の自由エネルギーをもった相が安定であり、液相と固相の自由エネルギーの等しい温度でのみ2相が平衡状態で共存することができる。しかし、2元合金では液相と固相の平衡条件が2相の自由エネルギーが等しいことでないのは、温度と圧力のみならず組成も変数となるからであり、異なる組成の2相が平衡状態に存在することもできる。

合金の平衡状態を論ずるには、溶液の性質と組成の関係を正確に理解する必要がある。成分Aが n_A モル、成分Bが n_B モルの2成分溶液を考えよう。この溶液に、一定圧力および一定温度の下で少量のA成分あるいはB成分を加えた時のGibbsの自由エネルギーGの変化を化学ポテンシャルと定義し、次のように表す。

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T,P,n_B} \dots\dots\dots (1-1)$$

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,P,n_A} \dots\dots\dots (1-2)$$

部分モル自由エネルギーと呼ばれる化学ポテンシャルとGibbsの分子自由エネルギー $G_m [=G/(n_A+n_B)]$ の間には次の関係がある。

$$G_m = (1-C)\mu_A + C\mu_B \dots\dots\dots (1-3)$$

$$\mu_A = G_m - C \left(\frac{\partial G_m}{\partial C} \right) \dots\dots\dots (1-4)$$

$$\mu_B = G_m + (1-C) \left(\frac{\partial G_m}{\partial C} \right) \dots\dots\dots (1-5)$$

ここでCはBのモル分率であるが、 μ_A と μ_B の間には次のよう

なGibbs-Duhemの関係があるので、一方の化学ポテンシャルが分れば他方は計算することができる。

$$(1-C)d\mu_A + Cd\mu_B = 0 \dots\dots\dots (1-6)$$

(1-4)式と(1-5)式の関係は図1-2のように描かれ、 G_m -C曲線に引かれた接線と両軸の交点が μ_A および μ_B に相当し、作図によって各成分の化学ポテンシャルが求められることを示している。

前にも述べたように、純金属では2相の分子自由エネルギーが等しくなる温度で平衡できるが、2元合金では温度の他に組成も平衡に関与し、2相が平衡するためには各相の化学ポテンシャルが等しくなければならない。図1-3に示すように、液相と固相の G_m -C曲線に共通の接線を引くと、 $C=0$ の軸と接線の交点は $\mu_A^L = \mu_A^S$ となり、 $C=1$ の軸では $\mu_B^L = \mu_B^S$ となる。すなわち、曲線の接点の濃度 C_1^* および C_2^* はこの圧力と温度における液相と固相のそれぞれの平衡濃度を示している。

圧力一定として、いろいろな温度におけるこれらの平衡濃度を結んだ軌跡が平衡状態図の液相線および固相線となる。

一方、化学ポテンシャルは溶液の構造から推定することも可能である。現在はこの関係を基礎とし、コンピュータを利用する数値計算によって合金の状態図が構成されるようになっている¹⁻⁶⁾⁻⁸⁾。こうした手法の研究は世界的な規模で行われており、大きな成果が得られつつある。ここでは

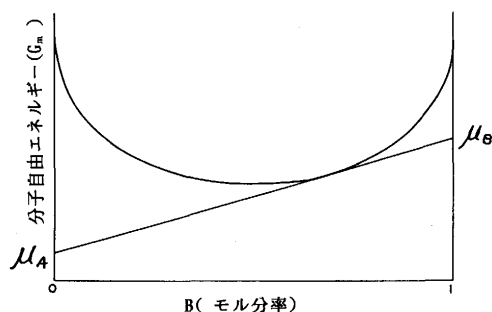


図1-2 分子自由エネルギー曲線から化学ポテンシャルを作図で求める方法

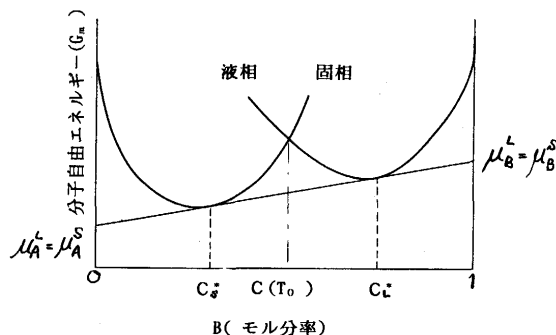


図1-3 分子自由エネルギー曲線から化学ポテンシャルと組成の関係を求める共通接線図

西沢¹⁻⁹⁾の解説にもとづきその概要を説明する。

実在の溶液には理想溶液の挙動を示すものは極めて少なく、溶液中の原子同士には必ず相互作用があり、多くの物理量は溶液中の原子比に比例しない。このためにいろいろな近似モデルが提案されているが、それらの中で単純で有効なものは正則溶液近似と呼ばれる方法である。この方法に従うと、A-B二元合金の液相と固相内のAおよびBの化学ポテンシャルは次のように表される。

$$\left. \begin{aligned} \mu_A^S &= G_A^S + (x_B^S)^2 \cdot \Omega_{AB}^S + RT \ln x_A^S \\ \mu_B^S &= G_B^S + (x_A^S)^2 \cdot \Omega_{AB}^S + RT \ln x_B^S \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (1-7)$$

$$\left. \begin{aligned} \mu_A^L &= G_A^L + (x_B^L)^2 \cdot \Omega_{AB}^L + RT \ln x_A^L \\ \mu_B^L &= G_B^L + (x_A^L)^2 \cdot \Omega_{AB}^L + RT \ln x_B^L \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (1-8)$$

ここでxはA, Bのモル分率, Ωは溶液中のA原子とB原子の相互作用パラメータを示す。融点近くの液相のエントロピーとエントロピーは近似的に次のようになる。

$$H_A^L \approx H_A^S + L^A \dots\dots\dots (1-9)$$

$$S_A^L \approx S_A^S + \frac{L^A}{T_A} \dots\dots\dots (1-10)$$

ここでHはエンタルピー, Sはエントロピーを示す。従ってG_A^Lは

$$G_A^L \approx G_A^S + \left(\frac{L^A}{T_A}\right) (T_A - T) \dots\dots\dots (1-11)$$

成分Bについても

$$G_B^L \approx G_B^S + \left(\frac{L^B}{T_B}\right) (T_B - T) \dots\dots\dots (1-12)$$

平衡状態ではμ_A^L = μ_A^S, μ_B^L = μ_B^Sなので、上式から次のような関係が得られる。

$$RT \ln \left(\frac{x_A^S}{x_A^L}\right) = (x_B^L)^2 \cdot \Omega_{AB}^L - (x_B^S)^2 \cdot \Omega_{AB}^S + \left(\frac{L^A}{T_A}\right) (T_A - T) \dots\dots\dots (1-13)$$

$$RT \ln \left(\frac{x_B^S}{x_B^L}\right) = (x_A^L)^2 \cdot \Omega_{AB}^L - (x_A^S)^2 \cdot \Omega_{AB}^S + \left(\frac{L^B}{T_B}\right) (T_B - T) \dots\dots\dots (1-14)$$

両相におけるΩ_{AB}^LとΩ_{AB}^Sの値が分れば、(1-13)式と(1-14)式を連立方程式として計算し、A-B合金の液相線と固相線が得られる。1例としてFe-Ni系についての計算結果と実測値との比較を図1-4に示した¹⁻⁹⁾。

1.2.2 準安定相平衡

純金属では図1-1に示すように自由エネルギーのヒエラルキーの逆転によって準安定相が出現する。そのためには、核生成を抑制する静的過冷却あるいは結晶核があってもその成長を抑える大きな冷却速度が必要となる。

合金の場合も全く同じであるが、組成の変化があるためそのプロセスは大変複雑になってくる。しかし、準安定相

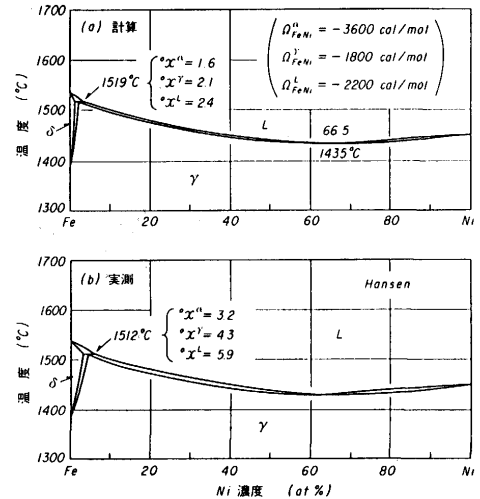


図1-4 Fe-Ni系の液相線と固相線の単純正則溶液近似

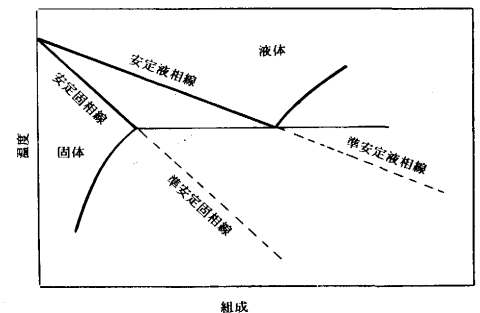


図1-5 液体と固体の準安定性を示す共晶状態図

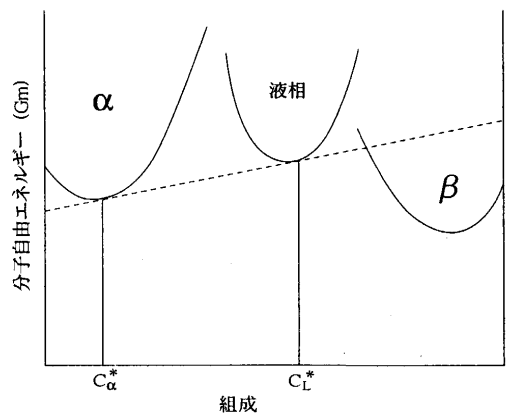


図1-6 共晶温度以下におけるα相と液相の間の準安定平衡

平衡は安定相平衡に適用される同じ熱力学法則に従う。もし状態図の一部が安定であり、他の領域で準安定であれば、それが準安定になる時に不連続は起こらない。たとえば図1-5のように、共晶温度以下に安定相の液相線と固相線を延長すれば準安定相の液相線と固相線が得られる。この場合、共晶温度以下での自由エネルギーと組成の関係は図1-6のようになり、この領域では安定なβ相が存在せず、α相と液相の平衡組成は共晶点直上から連続している。こうし

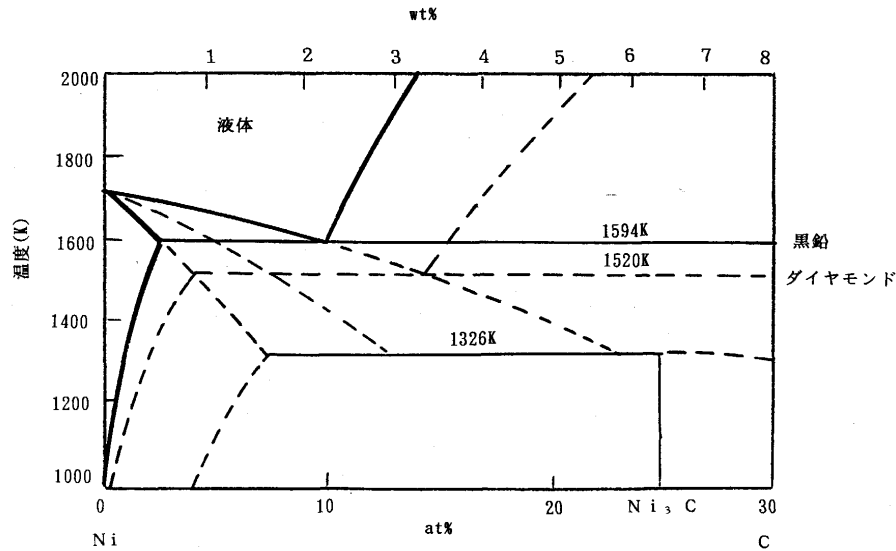


図1-7 Ni-C系の準安定相状態図

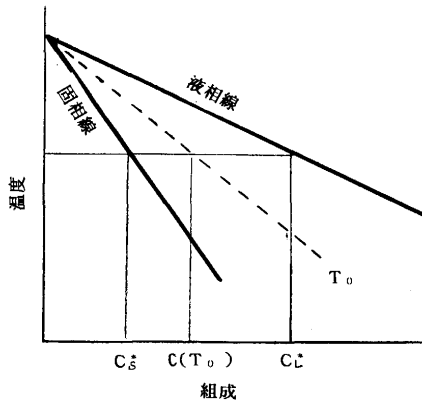


図1-8 T₀曲線を含む模式状態図

た準安定平衡の状態図は代表的なFe-C系をはじめいくつか提出されている。1例として、図1-7にダイヤモンドおよびNi₃C共晶の準安定平衡をもつNi-C状態図を示した¹⁻¹⁰⁾。この図から、Ni₃Cの形成には黒鉛の共晶温度から268Kの過冷が必要なることが明らかである。

最近、急速冷却法を利用し新しい金属材料を造る技術が盛んになっているが、得られる準安定固相の構造を予測するために次のような方法が用いられている¹⁻³⁾⁵⁾¹¹⁾。

図1-3で液相の自由エネルギーと固体の自由エネルギーの交点(C₀)の軌跡を状態図中に図1-8のように描いたものをT₀曲線という。図1-3に示すように、C₀点より右側の組成の合金では自由エネルギーのヒエラルキーは固相→液相→(固相+液相)の順に低くなっており、過冷却された液相から均一固相に変態することは不可能である。反対に、C₀点より左側ではヒエラルキーは液相→固相→(固相+液相)の順に低くなるため液相から固相への変態が定常的に起り得る。従って、T₀曲線は液相が定常的に固相に変態するのに必要な最小の過冷度を示し、また準安定な過飽和固溶体が過冷却液体に融解する溶融温度を示すものでもある。

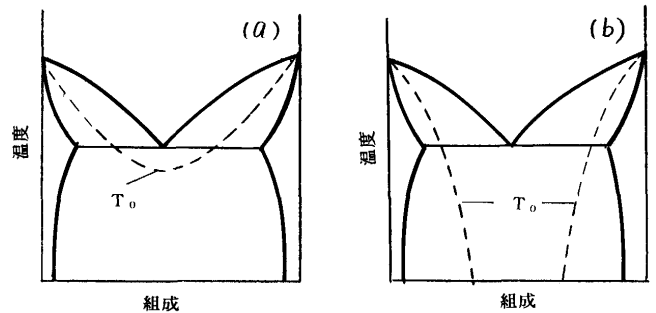


図1-9 共晶系のT₀曲線

図1-9(a)のようなT₀曲線の合金では過冷却が十分に大きければ全組成範囲において固溶体が準安定的に形成する可能性がある。しかし、図1-9(b)のようなT₀曲線の合金では、2本のT₀曲線間の組成範囲で定常の変態により固溶体を生成することは不可能である。そのため、固相の生成には長い距離の拡散を必要とするので過冷却され易く、アモルファス相の形成さえも可能となる¹⁻¹¹⁾。

1.3 分配係数

液相と固相の2相平衡系では $\mu_A^L = \mu_A^S$ であり、平衡する組成は図1-3に示すようにC_L^{*}とC_S^{*}となり、これらの濃度の軌跡がそれぞれ液相線および固相線となる。ここで平衡分配係数と定義される $k_0 = C_S^*/C_L^*$ は、状態図では図1-10のように同じ温度でのC_LとC_Sの比となる。このk₀は凝固組織の形成や偏析などを考える上で、元素の特徴を表わす重要なパラメータである。にもかかわらず、その決定法も多様であり、測定されている値も大きくばらついており、時として信頼性の疑われることもある。このk₀は主に次のような方法で決められている。

- (1) 熱力学
- (2) 平衡状態図
- (3) ゾーンメルテング

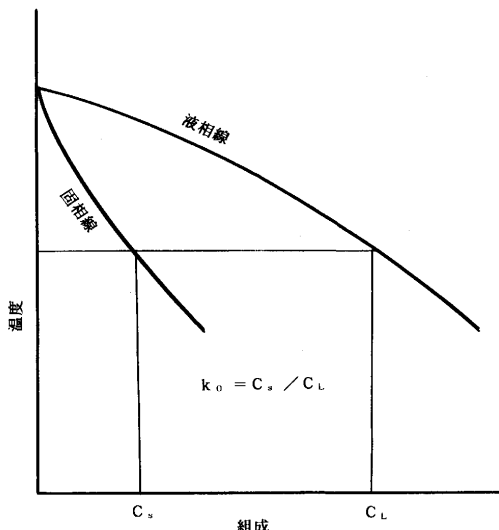


図1-10 固体と液体の平衡関係

(4) 初晶抽出

本来、 k_0 は熱力学的パラメータであり、平衡状態図から理解できるように、液相線と固相線が共に直線の範囲でのみ常数になり得るもので、そうでない場合には組成の関数となるべきものである。また3成分以上の多成分系では簡単な決め方が見当たらない。森田一田中はこうした点に注目し、平衡分配係数の理論的解析および測定を行い、多くの貴重な成果を得ている。個々の成果についての詳細は省略し、その解説¹⁻¹²⁾にもとづき以下にその概略を紹介する。

A-B 2成分系において、成分Bの液相および固相中の化学ポテンシャルは次のように書ける。

$$\mu_B^S = \hat{\mu}_B^S + \Delta\bar{G}_B^{EX,S} + RT \ln x_B^S \quad \dots\dots (1-15)$$

$$\mu_B^L = \hat{\mu}_B^L + \Delta\bar{G}_B^{EX,L} + RT \ln x_B^L \quad \dots\dots (1-16)$$

ここで $\hat{\mu}$ は標準状態の化学ポテンシャル、 $\Delta\bar{G}^{EX}$ は部分過剰自由エネルギーを示す。固相-液相の平衡条件

$\mu_x^S = \mu_x^L$ から k_0^B は次のようになる。

$$\ln k_0^B = \ln \left(\frac{x_B^S}{x_B^L} \right) = \frac{(\hat{\mu}_B^L - \hat{\mu}_B^S)}{RT} + \frac{(\Delta\bar{G}_B^{EX,L} - \Delta\bar{G}_B^{EX,S})}{RT} \quad \dots\dots (1-17)$$

正則溶液を測定すると、Bの濃度が無限稀薄の場合には、

$$\Delta\bar{G}_B^{EX,L} = \Omega_{AB}^L, \quad \Delta\bar{G}_B^{EX,S} = \Omega_{AB}^S \quad \dots\dots (1-18)$$

となり、次式が得られる。

$$k_0^B = \exp \left(\frac{\hat{\mu}_B^L - \hat{\mu}_B^S + \Omega_{AB}^L - \Omega_{AB}^S}{RT} \right) \quad \dots\dots (1-19)$$

このように、無限稀薄溶液の場合の k_0 は溶質Bの融解の自由エネルギーおよびA-Bの相互作用エネルギーの差で決まること分る。

次にA-B-X 3成分系の溶質の平衡分配係数について検

討する。(1-17)式中の $\Delta\bar{G}_B^{EX}$ は溶質濃度が稀薄な場合次のようになる¹⁻¹³⁾。

$$\Delta\bar{G}_B^{EX} = RT \ln \gamma_B + RT (\ln \hat{\gamma}_B + \epsilon_B^B x_B + \epsilon_B^X x_X) \quad \dots\dots (1-20)$$

ここで γ は活量係数、 ϵ は相互作用母係数を示す。

(1-20)式を(1-17)式に代入すると3成分系における溶質Bの平衡分配係数 $k_0^{B,3}$ は次のようになる。

$$\ln k_0^{B,3} = \frac{(\hat{\mu}_B^L - \hat{\mu}_B^S)}{RT} + \ln \left(\frac{\hat{\gamma}_B^L}{\hat{\gamma}_B^S} \right) + (\epsilon_B^{B,L} - \epsilon_B^{B,S} k_0^{B,3}) x_B^L + (\epsilon_B^{X,L} - \epsilon_B^{X,S} k_0^{X,3}) x_X^L \quad \dots\dots (1-21)$$

一方、A-B 2成分系では $x_X^L = 0$ なので、

$$\ln k_0^{B,2} = \frac{(\mu_B^L - \mu_B^S)}{RT} + \ln \left(\frac{\gamma_B^L}{\gamma_B^S} \right) + (\epsilon_B^{B,L} - \epsilon_B^{B,S} k_0^{B,2}) x_B^L \quad \dots (1-22)$$

両式の中の第3項は他の項に比べて $k_0^{B,3}$ に対する寄与が小さいので、(1-21)式の第1項は(1-22)式の右辺に近似的に等しく、これより次式が得られる¹⁻¹⁴⁾。

$$\ln \left(\frac{k_0^{B,3}}{k_0^{B,2}} \right) = (\epsilon_B^{X,L} - \epsilon_B^{X,S} k_0^{X,3}) x_X^L \quad \dots\dots (1-23)$$

(1-23)式の左辺 $k_0^{B,3}/k_0^{B,2}$ を、合金元素Xの添加による溶質Bの平衡分配係数の変化を表わす分配相互作用係数 k_B^X と定義した¹⁻¹⁴⁾。

$$k_B^X = \frac{k_0^{B,3}}{k_0^{B,2}} \quad \dots\dots (1-24)$$

図1-11¹⁻¹⁵⁾はFe-C-X 3元合金における各種溶質元素

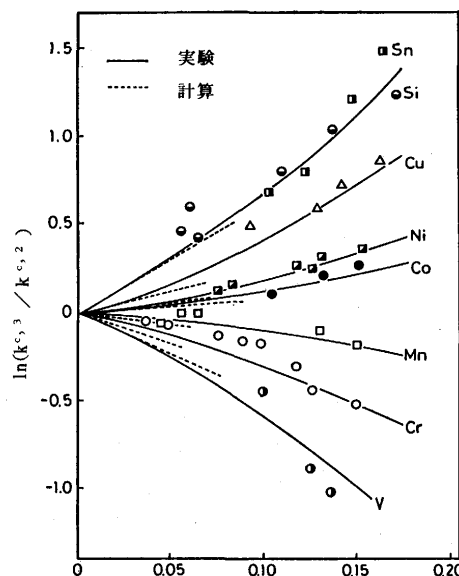


図1-11 Fe-C合金の炭素濃度による $\ln(k_0^{B,3}/k_0^{B,2})$ の変化。実験値は著者らの測定による

が分配相互作用係数 $k_C^L = (k_0^{C,3}/k_0^{C,2})$ におよぼす炭素濃度の影響を示すが、実測値と計算値はよく一致することが分る。

この図から、鉄中でCと負の相互作用 ($\epsilon_X^{C,L} < 0$) を示す元素 (V, Cr, Mnなど) の平衡分配係数はCの濃度の増加とともに低下し、反対に、Cと正の相互作用 ($\epsilon_X^{C,L} > 0$) を示す元素 (Si, Cu, Ni, Coなど) の平衡分配係数はCの濃度の増加とともに増大することが明らかである。

こうした熱力学的な解析法は3成分以上の多成分系への拡張も行われ、多成分系での平衡分配係数および分配相互作用パラメータの理論式も提出されている¹⁻¹⁵⁾。

以上、森田一田中によって行われた平衡分配係数の熱力学的解析の概要を説明したが、平衡分配係数の物理化学的意味を理解し、真の平衡分配係数を決める上で貴重な成果と言える。実際には、測定値の多いFe基合金の k_0 の値のばらつきが大きく、計算の際に戸惑いを感じる事が少なくない。その原因が溶質濃度の影響なのか、あるいは測定の誤差なのか明らかではないが、使用の時には注意が必要である。

なお、Fe基2元合金の平衡分配係数の値についてはまとめられている文献¹⁻¹²⁾¹⁶⁾を参照されたい。

2 核生成

平衡凝固温度以下のどの温度でも固体の自由エネルギーは液体のそれよりも小さいので、熱力学的には液体の存在は許されないはずである。しかし、0°C以下の水や融点から約300°Cも過冷された液体の鉄を長い時間保持できるなど、こうした原理に反することは常に経験するところである。このように、融点以下に液体が存在する現象を過冷却という。

なぜ液体は過冷されるのか？ 液体から固体へ自発的に変態しないのか？

固体が成長し始める時の最初の固体はきわめて小さい固体でなければならない。この小さな固体が誕生する過程は核生成と呼ばれ、古くから研究されている^{2-1)~5)}。核生成の理論的取扱いは主として蒸気から液滴核が生成する過程を扱ったものであるが、金属凝固などの固体核生成にも適用され、多くの成果が得られている。この核生成は次のように均質核生成と不均質核生成に分けて研究されてきた。

2.1 均質核生成

液体の中にきわめて小さい固体が誕生できる熱力学的条件を検討しよう。固相と液相が平衡状態にある場合、両相が平面状の界面で接している時には自由エネルギーの等しい温度が平衡温度 T_E である。しかし、小さい固体粒が液体中にある場合には曲面によって両相が接し、小さな曲率に

よって両相の間に大きな圧力差(曲率1nmについて100MPa)が生じて、固相と液相の平衡温度は T_E よりも低くなり融点は低下する。この曲率効果による融点降下は曲率過冷却あるいはGibbs-Thomson過冷却と呼ばれ、次式で表わされる²⁻⁶⁾⁷⁾。

$$\Delta T_r = \Gamma K \dots \dots \dots (2-1)$$

曲率Kは次式で表わされる。

$$K = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \dots \dots \dots (2-2)$$

ここで r_1, r_2 は界面の曲率の主半径であり、球の場合には $r_1 = r_2 = r$ となる。

Gibbs-Thomson係数 Γ は固-液界面エネルギー σ と単位容積当たりの溶融エントロピー ΔS_f の比で表わされる。

$$\Gamma = \frac{\sigma}{\Delta S_f} \dots \dots \dots (2-3)$$

このように、液体中にある小さな固体はその表面効果のために安定性に欠け、固体が小さくなるほど不安定性が増してくる。こんな不安定な小さい固体粒が安定な核になり得る条件を検討しよう。

半径 r の球の自由エネルギー変化 ΔG は、 T_E 以下では負となる“体積項” $\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V$ と常に正である“表面項” $4\pi r^2 \sigma$ の和となる。

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_s = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma \dots \dots \dots (2-4)$$

ここで固体と液体の自由エネルギー差 ΔG_V は次のように表わされる。

$$\Delta G_V = -\frac{L\Delta T}{T_E} \dots \dots \dots (2-5)$$

図2-1に ΔG と r の関係を模式的に示す。 r が小さいと ΔG が正なのでその大きさの固体は存在できないが、 r^* 以上の大

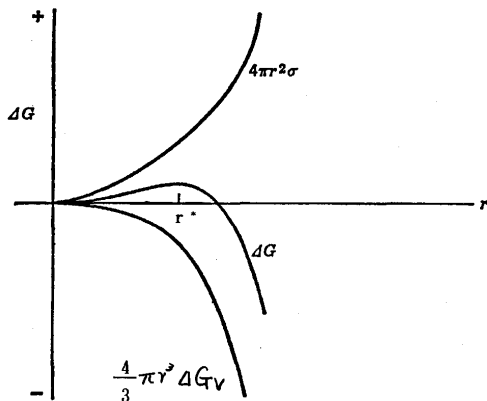


図2-1 球状固体の生成による自由エネルギー変化

きさになると固体は成長できるようになる。臨界半径 r^* より小さい固体をエムブリオと呼び、固体は臨界半径 r^* に達すると核となる。

ΔT だけ過冷した温度 $T_E - \Delta T$ における r^* は

$$\left. \frac{\partial G}{\partial r} \right|_T = 4\pi r^2 \Delta G_V + 8\pi r \sigma = 0 \quad \dots\dots\dots (2-6)$$

を満足する r の値である。それで

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_V} \quad \dots\dots\dots (2-7)$$

が得られ、(2-5)式を代入すると、

$$r^* = \frac{2\sigma T_E}{L\Delta T} \quad \dots\dots\dots (2-8)$$

となる。臨界半径 r^* の時の自由エネルギー変化 ΔG^* は(2-4)式と(2-8)式から次式が得られる。

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 T_E^2}{3L^2 \Delta T^2} \quad \dots\dots\dots (2-9)$$

次に、 r^* 以上の半径を有する安定した核の瞬間的な生成速度 I_{hom} は統計熱力学的な取扱いによって次のように得られている²⁻⁴⁾。

$$I_{hom} = \frac{nkT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{kT}\right) \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 T_E^2}{3L^2(\Delta T)^2 kT}\right) \quad \dots\dots (2-10)$$

n は単位体積中の原子数、 ΔG_A は原子が液体から結晶へ移動する過程の活性化エネルギーを示す。

(2-10)式は ΔT が臨界値に達すると急速に核生成が起ることを示すが、その時の過冷度を臨界過冷度あるいは最大過冷度として直接測定あるいは推算が行われている。例えば、鉄については多くの測定値があり、それらの値は275~345°Cの範囲にある。

2.2 不均質核生成

実際に金属が凝固する場合に大きな過冷却を経験することは非常に少なく、極めて小さい過冷度で結晶化が進んで

いることを示している。これは臨界の大きさの核が生成し易い“表面”の存在を示すもので、この過程を不均質核生成という。こうした核生成を助ける“核生成触媒”あるいは“核生成物質”としては、熔融金属中に懸濁している酸化物のような固体粒子や容器の表面などが挙げられる。

核生成触媒はなぜ核生成を助けるのだろうか？

図2-2はエムブリオのキャップが平面状の核生成物質の固体(下地)上に形成された場合である²⁻⁵⁾。エムブリオと液体の界面が球面であるとし、このエムブリオの曲率半径が下地のない場合の臨界核の r^* であるとする。下地のない場合の臨界核の自由エネルギー変化 ΔG_n^* は(2-9)式で表わされ、下地の上にエムブリオが生成する時の臨界核の自由エネルギー変化 ΔG_n^* は

$$\Delta G_n^* = \Delta G^* f(\theta) = \frac{16\pi\sigma^3 T_E^2}{3L^2 \Delta T^2} f(\theta) \quad \dots\dots\dots (2-11)$$

となる。キャップと液体の間の界面エネルギーを σ_{LC} 、キャップと下地との界面エネルギーを σ_{SC} 、液体と下地との界面エネルギーを σ_{SL} とすると次のような関係がある。

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SL} - \sigma_{SC}}{\sigma_{LC}} \quad \dots\dots\dots (2-12)$$

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 + \cos\theta) (1 - \cos\theta)^2 \quad \dots\dots\dots (2-13)$$

また不均質核生成速度 I_{het} には(2-10)式と類似の次式が提出されている²⁻⁴⁾。

$$I_{het} = n_s \frac{kT}{h} \cdot S_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{kT}\right) \exp\left(-\frac{16\pi\sigma_{SL}^3 T_E^2 f(\theta)}{3L^2(\Delta T)^2 kT}\right) \quad \dots\dots (2-14)$$

ここで n_s は下地の単位面積と接する熔融金属原子数、 S_0 は熔融金属と下地との接触面積を示す。

図2-2から分かるように、下地がなければ半径 r^* の球の体積が核の体積となるが、下地の上に接触角 θ の小さいキャップが核として生成するのであれば極めてわずかな体積で臨界核になり得るので、過冷度 ΔT は非常に小さくて済むことになる。

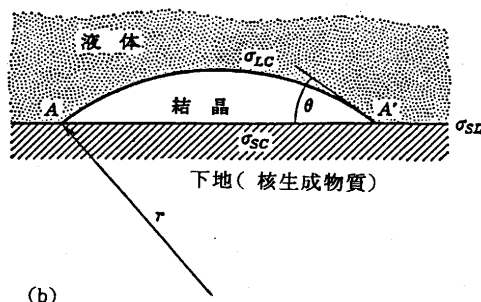
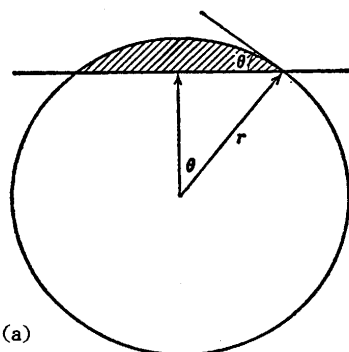


図2-2 不均質核の安定性。(a)球状キャップの体積、(b)下地の上のキャップの安定性

以上のように、核生成過程には核生成触媒と結晶核相互の界面エネルギーが非常に大きく寄与することが分る。しかし、界面エネルギーの定量的評価は極めて困難なので、界面エネルギーは

- (1) 化学吸着現象
- (2) 核生成触媒の表面性状
- (3) 両物質の静電位差
- (4) 両物質の結晶格子歪

などの因子によって論議されてきた。これらの中で結晶相互の格子歪み (Disregistry) に基づく考え方が最も成功していると言えよう。格子歪による説明はまずTurnbullとVonnegut²⁻⁹⁾によって試みられ、格子歪 δ の定義として次式を用いた。

$$\delta = \frac{\Delta a_0}{a_0} \dots \dots \dots (2-15)$$

ここで Δa_0 は低指数面における下地と結晶核の格子定数の差、 a_0 は結晶核の格子定数を示す。

Bramfitt²⁻⁹⁾はこの考え方を多くの炭化物と窒化物が鉄の核生成におよぼす効果に適用し、(2-15)式の関係が適用できない物質のあることを明らかにした。そこでTurnbullの“Linear Disregistry”に対し次のような“Planar Disregistry”を提案した。

$$\delta_{(hkl)_s}^{(hkl)_n} = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{3} \frac{|d(uvw)_s \cos \theta_i - d(uvw)_n^i|}{d(uvw)_n^i} \times 100 \dots \dots (2-16)$$

ここで、 $(hkl)_s$ ；核生成触媒の低次指数面、 $[uvw]_s$ ； $(hkl)_s$ 面の低次指数方向、 $(hkl)_n$ ；鉄の低次指数面、 $[uvw]_n$ ； $(hkl)_n$ 面の低次指数方向、 $d(uvw)_n$ ； $[uvw]_n$ に沿う原子間距離、 $d(uvw)_s$ ； $[uvw]_s$ に沿う原子間距離、 θ_i ； $[uvw]_s$ と $[uvw]_n$ の角度。この $\delta_{(hkl)_s}^{(hkl)_n}$ を用いると炭化物や窒化物による鉄の臨界過冷度をよく説明できることを示した。

大橋ら²⁻¹⁰⁾はBramfittの提案を酸化物と鉄の関係に適用し、その妥当性を研究した。図2-3は Al_2O_3 、 SiO_2 および

Ce_2O_3 と鉄の結晶学的な不整合性を示したものである。また図2-4は、スラグ法で測定された酸化物によるFeの過冷度²⁻¹⁰⁾および繰返し溶融-凝固法で測定された炭化物と窒化物による鉄の過冷度²⁻⁹⁾の関係を示したものである。パラメータPlanar Disregistryの適応性が非常にすぐれていることをよく理解できよう。

2・3 温度で変る核生成過程

最近、金属や合金の凝固における自由デンドライト粒あるいは共晶粒などの生成と成長をモデル化しようという試みが多く行われるようになった。そのモデリングの中では核生成過程が無視できない役割を演ずることから、これまでの不均質核生成機構に基づいた2、3の研究が行われている^{2-11)~14)}。

たとえば、FloodとHunt²⁻¹⁴⁾は単位体積当たり N^0 個の下地があり、下地1個に1個の核が生成して等軸晶に成長すると仮定した時の核生成速度を次式で表わした。

$$I = \frac{N^0(N^0 - N)}{N^0} (1 - \Omega) C_3 \exp\left(-\frac{C_4}{(\Delta T^*)^2}\right) \dots (2-17)$$

定数 C_3 と C_4 の最適な値として、それぞれ $10^{29} s^{-1} m^3$ および $46 K^2$ が提案された。

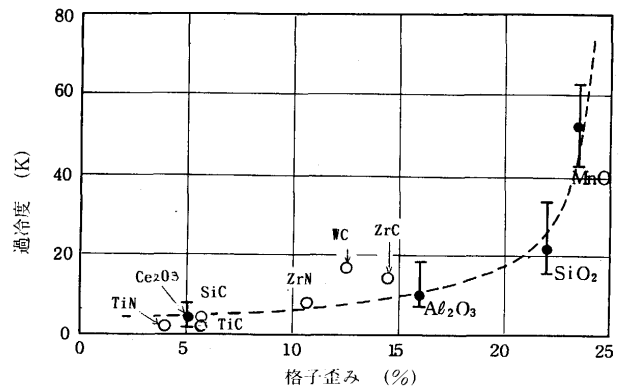


図2-4 鉄中の種々の核生成剤の過冷度と δ の関係

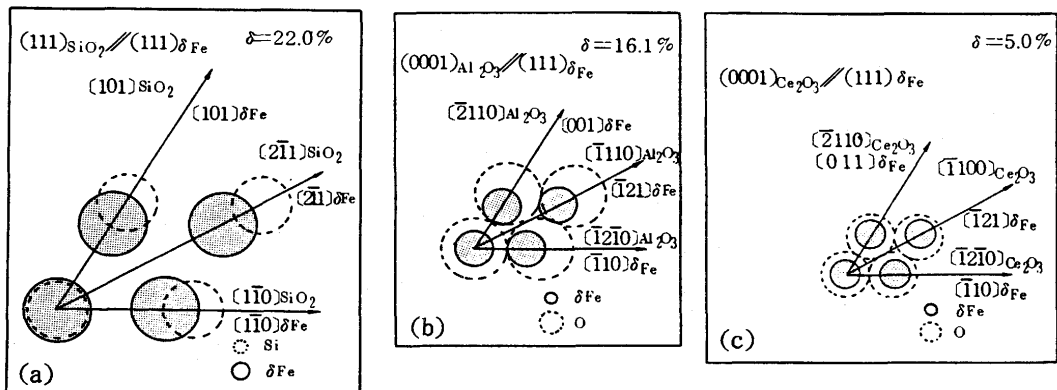


図2-3 鉄と各酸化物の界面における結晶学的関係。(a) (111) δFe と β -クリストバライトの(111) SiO_2 、(b) (111) δFe と Al_2O_3 の(111)、(c) (111) δFe と Ce_2O_3 の(111)

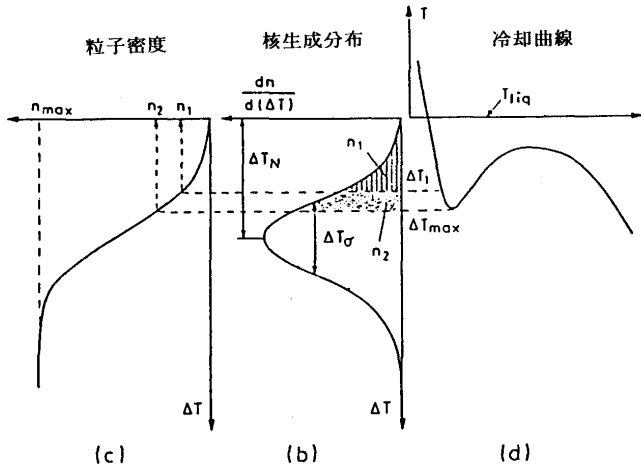


図2-5 等軸凝固のモデリングに用いられた核生成下地の連続分布。(a)冷却曲線, (b)核の分布, (c)粒子密度

しかし、これらのモデルは低い過冷度においては、粒子密度が0から最高の n_0 まで変る過冷度の範囲が非常に狭いため実験的観察で再現することが極めて難しい。また、最終の粒子密度は冷却速度には関係なく最後の n_0 に等しい。一方、CanterとDoherty²⁻¹⁵⁾はいろいろな核生成剤粒子がいろいろな過冷度において活性になることを実験によって明らかにした。これらの事実を考慮し、いろいろな過冷度で活性になる下地の分布にもとづいた新しいモデルが提案された²⁻¹⁶⁾¹⁷⁾。

図2-5はその核生成モデルを総括したものである。過冷度 ΔT_1 [図2-5(a)]における粒子密度は、過冷度0から ΔT_1 までの下地の分布の積分によって与えられる[図2-5(b)]。図2-5(c)は粒子分布の総和を表わすので、 ΔT_1 に対応する n_1 は図2-5(c)から直接求められる。同じ方法で任意の時間における粒子密度と過冷度の関数として決めることができる。冷却曲線が最小になった時に潜熱による発熱が起るが、その時の平均密度は最大過冷度 ΔT_{max} に関連した n_2 となる。

もし粒子の分布が近似的にガウス分布に従うとすれば、最高分布に相当する平均の核生成過冷度 ΔT_N 、分布の標準偏差 ΔT_σ および全分布の積分で得られる核の最高密度 n_{max} を決めることができる。これら3個のパラメータは、粒子密度の測定とそれに対応する最大過冷度 ΔT_{max} の測定により実験的に決められる。さらに誤差関数は測定された $n-\Delta T_{max}$ 点に一致させることができる。

この核生成モデルはデンドライト粒²⁻¹⁷⁾¹⁸⁾および共晶粒²⁻¹⁹⁾²⁰⁾の成長過程のモデリングに適用され、満足すべき結果が得られている。

記号

(第1章)

- C ; 濃度
- G ; Gibbsの自由エネルギー
- G_m ; 分子自由エネルギー
- ΔG^{ex} ; 部分過剰自由エネルギー
- H ; エンタルピー
- L ; 融解熱
- L_v ; 蒸発熱
- n ; 成分のモル数
- P ; 圧力
- S ; エントロピー
- T ; 温度
- ΔT ; 過冷度
- T_A ; 成分Aの融点
- T_B ; 成分Bの融点
- T_b ; 沸騰点
- T_m ; 融点
- x ; モル分率

- γ ; 溶質の活量係数
- $\hat{\gamma}$; 無限稀薄溶液の溶質の活量係数
- ϵ ; 相互作用母係数
- μ ; 化学ポテンシャル
- $\hat{\mu}$; 溶質の標準状態の化学ポテンシャル
- Ω_{AB} ; A, B原子の相互作用エネルギー
- 上付きと下付き
- A,B,X ; 成分
- L ; 液相
- S ; 固相

(第2章)

- a_0 ; 結晶核の格子定数
- Δa_0 ; 低指数面での下地と結晶核の格子定数の差
- ΔG ; 自由エネルギー変化
- ΔG_A ; 原子が液体から結晶へ移動する過程の活性化エネルギー
- ΔG_s ; 固体粒子の表面エネルギー変化
- ΔG_v ; 固体と液体との自由エネルギー差
- ΔG^* ; 臨界核の自由エネルギー変化
- ΔG_n^* ; 下地に臨界核が生成する時の自由エネルギー変化
- I_{hom} ; 均質核生成速度
- I_{het} ; 不均質核生成速度
- K ; 曲率
- L ; 溶融潜熱
- N ; 単位容積当たりの粒子数
- N^0 ; 単位容積当たりの下地の数

- n ; 単位容積中の原子数
 n_s ; 下地の単位面積と接する溶融金属原子数
 r^* ; 臨界核の半径
 S_0 ; 溶融金属と下地の接触面積
 ΔS_f ; 単位容積当たりの溶融エントロピー
 T_E ; 平衡凝固温度
 ΔT ; 過冷度
 ΔT_r ; 曲率過冷却
 ΔT^* ; 固体粒前面の過冷度
 Γ ; Gibbs-Thomson係数
 δ ; 結晶相互の格子歪
 θ ; 液体と下地の接触角
 σ ; 固-液界面エネルギー
 Ω ; 粒子の容積分率

文 献

- (第1章)
 1-1) W.C.Winegard : An Introduction to the Solidification of metals, (1964) [The Institute of Metals, London]
 1-2) B.Chalmers : Principles of Solidification, (1964) [John Wiley & Sons, Inc., New York], 岡本, 鈴木訳; 金属の凝固, (1971) [丸善]
 1-3) M.C.Flemings : Solidification Processing, (1974) [MacGraw-Hill, New York]
 1-4) W.Kurz and D.J.Fisher : Fundamentals of Solidification, (1989) [Trans Tech Pub.]
 1-5) J.C.Baker and J.W.Cahn : Solidification, (1971) [American Society for Metals, Metals Park, Ohio]
 1-6) 長谷部光弘, 西沢泰二 : 日本金属学会会報, **11** (1972), p.879
 1-7) M.Hillert : Calculation of Phase Diagrams and Thermochemistry of Alloy Phases, ed. by Y.A.Chang and J.F.Smith, (1980) [AIME]
 1-8) 西沢泰二, 長谷部光弘 : 鉄と鋼, **67** (1981), p.1887, p.2086
 1-9) 西沢泰二 : 日本金属学会会報, **12** (1973), p.189
 1-10) T.P.Ershova, D.S.Kamenciska and L.P.Nina : Izv. Acad. Nauk SSSR, Metal, (1981) **4**, p.201
 1-11) 新宮秀夫 : 鉄と鋼, **69** (1983), p.1087
 1-12) 森田善一郎, 田中敏広 : 鉄と鋼, **74** (1988), p.1210
 1-13) C.Wagner : Thermodynamics of Alloys, (1952) [Addison-Wesely Pub. London]
- 1-14) Z.Morita and T.Tanaka : Trans. ISIJ, **24** (1984), p.206
 1-15) Z.Morita, T.Tanaka, N.Imai, A.Kiyose and Y.Katayama : Trans. ISIJ, **28** (1988), p.198
 1-16) 鉄鋼便覧 I 基礎 (日本鉄鋼協会編), (1981) p.193 [丸善]
- (第2章)
 2-1) M.Volmer and A.Weber : Z.Phys. Chem., **119** (1925), p.277
 2-2) R.Becker and W.Doring : Ann/Phys., **24** (1935), p.719
 2-3) D.Turnbull and J.C.Fisher : J. Chem. Phys., **17** (1949), p.71
 2-4) J.H.Hollomon and D.Turnbull : Prog. in Met. Phys., **4** (1953), p.333
 2-5) B.Chalmers : Principles of Solidification, (1964) [John Wiley & Sons, inc., New York], 岡本, 鈴木訳; 金属の凝固, (1971) [丸善]
 2-6) W.W.Mullins : Metal Surfaces-Structure, Energetics, Kinetics, (1963) [American Society for Metals, Metal Park]
 2-7) W.Kurz and D.J.Fisher : Fundamentals of Solidification, (1989) [Trans Tech Pub.]
 2-8) D.Turnbull and R.Vannegut : Ind. Eng. Chem., **44** (1952), p.1292
 2-9) B.L.Bramfitt : Met. Transactions, **1** (1970), p.1987
 2-10) 大橋徹郎, 広本 健, 藤井博務, 塗 嘉夫, 浅野鋼一 : 鉄と鋼, **62** (1976), p.614
 2-11) I.Maxwell and A.Hellawell : Acta Metall., **23** (1975), p.229
 2-12) I.Dustin and W.Kurz : Z. Metallkunde, **77** (1986), p.265
 2-13) J.D.Hunt : Mater. Sci. Engineer., **65** (1984), p.75
 2-14) S.C.Flood and J.D.Hunt : J. Cryst. Growth, **82**(1987), p.552
 2-15) B.Canter and R.D.Doherty : Acta Metall., **27** (1979), p.33
 2-16) M.Rappaz, Ph.Thevoz, Zou Jie, J.P.Gabathler and H.Lindscheid; State of the Art Computer Simulation of Casting and Solidification Processes, Proc. E-MRS Conference, ed. by H. Fredriksson, (1986) [Les Editions de Physique, Strasbourg]
 2-17) Ph. Thevoz, J.L.Desbiolles and M.Rappaz : Metall. Trans., **20A** (1989), p.311
 2-18) J.L.Desbiolles, Ph.Thevoz and M.Rappaz : Modelling of Casting and Welding Processes, ed. by A. F. Giamai and R. Abbaschian, (1989) [Warrendale, PA, Metallurgical Society of AIME]
 2-19) M.Castro, J.Lacaze and G.Lesoult : Erstarrung Metallischer Werkstoffe, (1989) [Bad Nauheim, DGM Informationsgesellschaft Verlag]
 2-20) Ph.Thevoz, Zou Jie and M.Rappaz : Solidification Processing, (1988) [London, The Institute of Metals]

(知っておきたい金属凝固の基礎(II)は「鉄と鋼」Vol. 80, No. 5に掲載します。)