

# 知っておきたい金属凝固の基礎 (IV)

郡司 好喜\*

Kōki GUNJI

Introduction to Solidification of Metals (IV)

## 目次

知っておきたい金属凝固の基礎 (I) Vol.80 No.4 に掲載  
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) Vol.80 No.5 に掲載

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) Vol.80 No.6 に掲載

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
  - 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 共晶の凝固
    - 共晶の形態
    - 共晶の成長
  - 6・2 包晶凝固
    - 包晶反応

包晶変態

第2相の一次準安定析出  
多成分系の包晶変態

## 6 多相合金の凝固

### 6・1 共晶の凝固

共晶合金は鋳物、溶接、ろう付けなどの工学分野で重要な役割を演ずるのは次のような特性によるものである。

(1) それらの純成分に比して融点が低いので溶解や鋳造が容易であり、その結果、エネルギー消費が少なく、るつぼなど容器の溶損も少なくなる。

(2) 共晶合金は流動性に勝れ、給湯性がきわめて良い。

(3) 複合材の特性をもった、細かくて均一な2相合金のin situ形成の可能性がある。

(4) 共晶組成の金属溶液から炭素のような低密度第2成分が成長するので、凝固収縮の減少を助けることにもなる。

こうした実用的な価値の高い共晶合金ではあるが、きわめてバラエティーに富んだ複雑多岐な凝固組織、それらが形成される凝固過程には多くの因子が関係しており、それらの複雑な因果関係を簡単に解き明かすことはそんなにやさしいことではないようである。勿論、熱移動、物質移動及び固-液界面エネルギーといった一般的な因子によって凝固過程そのものが支配されていることは事実である。ここでは、そうした複雑な凝固組織やそれを律するいろいろな因子や機構の概要を述べる。

#### 6・1・1 共晶の形態

共晶は2相以上から成り、幾何学的配列も広い範囲に変わる。共存する相も4以上になることもあるが、工業的に有益な共晶合金は2相合金である。こうした理由で、ここ

平成6年3月15日受付 平成6年4月8日受理 (Received on Mar. 15, 1994; Accepted on Apr. 8, 1994) (依頼講義)

\* 元(株)レオテック顧問 (Formerly Rheo-Technology, Ltd.)

Key words: (第6章) eutectic; regular eutectic; irregular eutectic; lamellar eutectic; solid-liquid interface; capillarity effects; faceted phase; peritectic reaction; peritectic transformations.

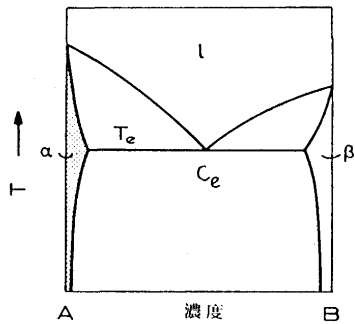


図6-1 2元合金の状態図

では図6-1に示す一般的な状態図をもった2相共晶合金について考える。広い幾何学的配列をもつ共晶合金は次の2グループに分けられる。

- (a)規則共晶あるいは不規則共晶
- (b)ラメラ組織あるいは繊維組織

(1)規則共晶と不規則共晶

一般的な状態図図6-1に従って共晶組織を予想すると図6-2のように分類できる。無次元溶融エントロピー( $\alpha = \Delta S_f/R$ )が低い $\alpha$ 相は $\alpha_\alpha < 2$ であるが、 $\beta$ 相は $\alpha_\beta < 2$ あるいは $\alpha_\beta > 2$ の場合について考える。ここで $\beta$ 相の容積分率( $f_\beta$ )が多い場合と少ない場合で組織は2分される。図6-1に示すような対称的な状態図で、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相の容積分率が $f \approx 0.5$ に近い場合にはラメラ組織が優先的に形成される。一方、1相の容積率が小さい場合には繊維状組織を形成する傾向がある。写真6-1は組成の異なるSn-Pb合金の共晶組織を示す<sup>6-1)</sup>。概略的な法則として、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相が非ファセットであれば、 $f = 0 \sim 0.28$ の場合には繊維状マイクロ組織となり、 $f = 0.28 \sim 0.5$ の場合にはラメラ組織となる傾向にある。

$\alpha$ 相と $\beta$ 相が低溶融エントロピーをもっていると共晶は規

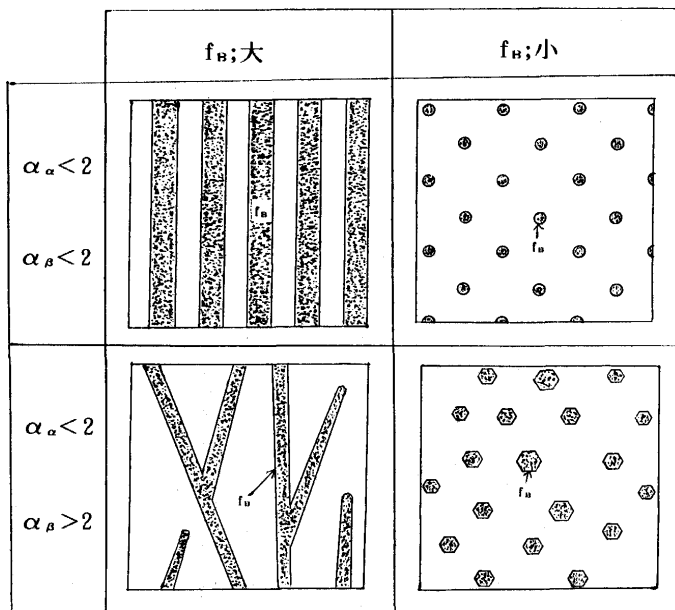


図6-2 2元共晶の形態

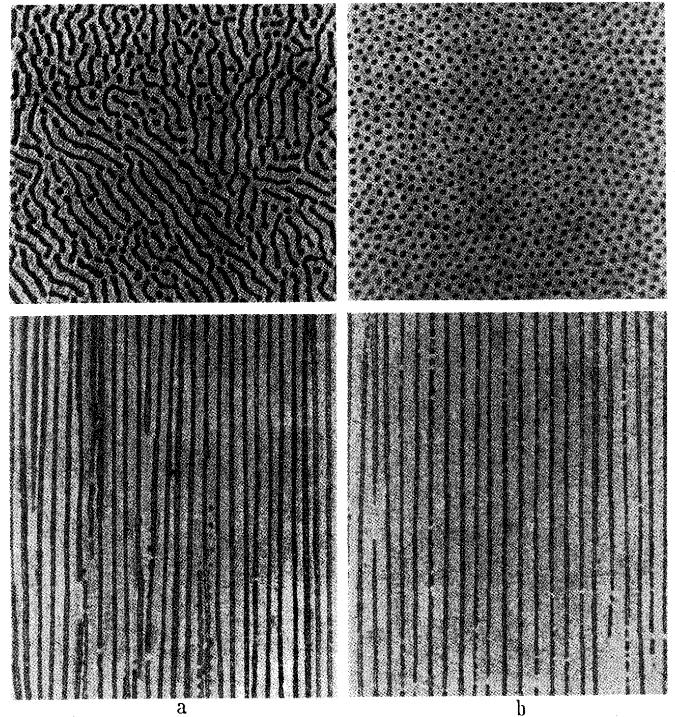


写真6-1 Sn-Pb合金の共晶組織。上部は横断面、下部は縦断面を示す。a: Sn-15at%Pb, b: Sn-12.6at%Pb。×180

則的な形状となるが、1相が高い溶融エントロピーをもっている時か最小エネルギーをもつ界面が2相の間にある場合には繊維はファセット型になるだろう。ファセット型結晶が形成されると共晶は不規則となるが、実用的に大きな意味があるのはFe-C合金及びAl-Si合金の2種類である。これらの2合金でも第2相の容積分率が0.28より非常に小さい場合にはラメラに近い組織になることもある。

共晶合金は類似の条件で凝固するデンドライト主軸間のスペーシングのわずか1/10の $\alpha/\beta$ -界面間スペーシングしかないので、2個の固相の間には非常に大きな界面エネルギーが存在する。界面の特殊なエネルギーは高く、相の類似性が小さくなるとこのエネルギーは増加する。そのため、一定の最低エネルギーの結晶方位が相間で発達し、それによって界面エネルギーを最小にする傾向がある。共晶合金について2, 3の研究が行われている。たとえば、一方向凝固したSn-Pb共晶は成長軸に対して相が発達する優先方位は次のように表された<sup>6-1)</sup>。

ラメラ； // (011) Sn // (111) Pb  
成長方向； // [211] Sn // [211] Pb

表6-1 包晶合金の結晶学

共晶	成長方向	平行界面
Ag-Cu	$[110]_{Ag}, [110]_{Cu}$	$(211)_{Ag}, (211)_{Cu}$
Ni-NiMo	$[112]_{Ni}, [001]_{NiMo}$	$(110)_{Ni}, (100)_{NiMo}$
Pb-Sn	$[211]_{Pb}, [211]_{Sn}$	$(111)_{Pb}, (011)_{Sn}$
Ni-NiBe	$[112]_{Ni}, [110]_{NiBe}$	$(111)_{Ni}, (110)_{NiBe}$
Al-AlSb	$[110]_{Al}, [211]_{AlSb}$	$(111)_{Al}, (111)_{AlSb}$

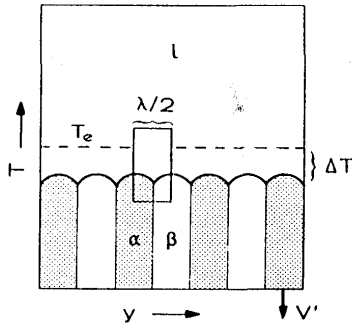


図6-3 規則共晶の構造

結晶学を広範囲に研究したHoganら<sup>6-2)</sup>は2, 3の共晶合金について表6-1のような結果を得ている。

6.1.2 共晶の成長

ラメラ共晶の研究はZener<sup>6-3)</sup>やBrandt<sup>6-4)</sup>のパーライトの成長の理論的研究に端を発しているが、それらの中ですでにラメラスペーシング $\lambda$ と成長速度Vの間に $\lambda^2 V = \text{一定}$ などの関係が見出されている。

Tiller<sup>6-5)</sup>とHillert<sup>6-6)</sup>はこれらの研究結果を液体からの共晶の成長の領域に広げ、共晶成長の機構の新しい発展に多くの成果を挙げている。その後共晶成長についていくつかの実験的研究も続けられており、 $\lambda^2 V = \text{一定}$ ,  $\Delta T / V^{1/2} = \text{一定}$ といった基本関係が確認されている。

その後JacksonとHunt<sup>6-7)</sup>はラメラ共晶とロッド共晶の成長について詳細な理論解析を行い、精度の高い理論式を導いている。KurzとFisher<sup>6-8)</sup>はJacksonとHunt<sup>6-7)</sup>の理論的關係を少し簡略化して解析しているので、以下にそれらの概要を説明する。

6.1.2.1 ラメラ共晶の成長……定性的説明

2相共晶の成長機構を解き明かすため、図6-3のように規則的なラメラ共晶の最も単純な固-液界面の形態を検討する。図6-1の状態図の中の $\alpha$ 相と $\beta$ 相から成るラメラ共晶の半分( $\lambda/2$ )だけの挙動を考える。鋳型を正の温度勾配で一定速度Vで下方に引下げると $\alpha$ 相と $\beta$ 相のラメラは固-液界面に直角に並んで形成される。定常状態では固-液界面は一定速度Vで移動し、固-液界面の温度 $T^*$ は平衡共晶温度 $T_e$ より低い $T^* = T_e - \Delta T$ で凝固は進行する。固-液界面に垂直な $\alpha/\beta$ -相界面は共晶の成長方向に平行となる。図6-1の状態図から、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相の平均組成は液体の組成に等しくなりながら、濃度が非常に異なる $\alpha$ 相と $\beta$ 相が規則正しいラメラ共晶を形成して行く過程は、拡散による物質移動で強く支配されていることを物語っている。

まず簡単のために $\alpha$ 相と $\beta$ 相が平らな固-液界面でしかも別々に成長すると考えよう。図6-4は $\alpha$ 相と $\beta$ 相が分れて成長する場合の物質移動過程を模式的に示したものである。共晶が成長する間、 $\alpha$ 相はB成分を、一方 $\beta$ 相はA成分を排出し続ける。この際、濃度分率は $C_B = (1 - C_A)$ として表わされ

る。2相が別々にしかも平らな固-液界面で成長すれば、図6-4a<sub>1</sub>に示すように、速度Vで凝固する $\beta$ 相の前面に排出されたA成分の広い濃度勾配が発生する。この濃度勾配は境界層 $\delta_c = 2D/V$ としてすでに論じられている(4-9式)。こうした濃化層の発達により組成的過冷が大きくなれば平らな固-液界面が破られてデンドライトが形成されることになる。しかし、こうした仮想的な凝固過程は現実には起り得ない。

実際は $\alpha$ 相と $\beta$ 相は隣り合って成長するので、両相の固-液界面は図6-4bに示すように同じ水準に存在する。こういう状態であれば、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相から排出されるA成分とB成分はそれぞれ隣の相の成長に寄与することになる。そのため $\alpha/\beta$ -相界面に直角な横方向の拡散が支配的となり、両相前面の溶質の濃度勾配は減少して図6-4bのような周期的な拡散場が構成される。固-液界面における共晶組成との濃度差は、2相が別々に成長する場合に比していちじるしく小さくなり、固-液界面の温度は平衡共晶温度に近くなる。そして、固-液界面の液体中における濃度変化の大きさ $C_e^\beta - C_e^\alpha$ は溶質の最大過冷度 $\Delta T_c^{\text{max}}$ に比例する。勿論、ここでは固-液界面を平面と仮定してきたので曲がった界面の曲率は無視している。しかし、実際は図6-5aのように固-液界面はほとんど曲面を示す。拡散場は $\lambda$ の値が最小になるような働きをするが、反対に $\lambda$ が減少すると固-液界面の曲率は増加するので拡散とは反対の働きをする。曲率の作用は曲

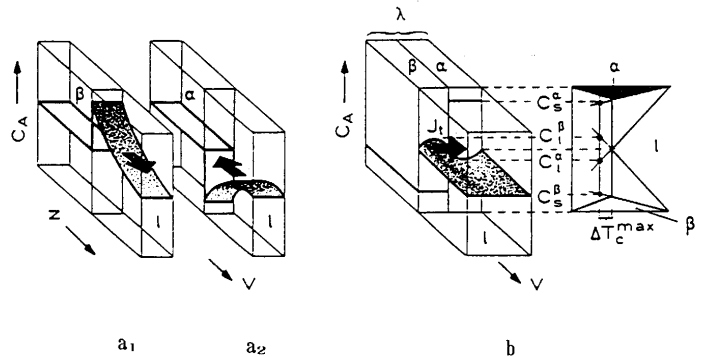


図6-4 2元共晶の拡散場

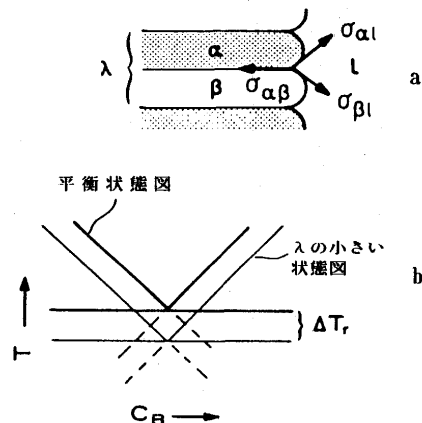


図6-5 共晶界面における曲率効果

率過冷度 $\Delta T_r$ で表わされ、図6-5bのように平衡状態図の液相線温度を押し下げる効果がある。また図6-5aのように3相結合における固-液界面の力学的平衡から、液体と接する固相には正の曲率が生ずる。

拡散及び曲率をカップリングした影響を図6-6によって検討しよう。図6-6aには固-液界面におけるB成分の拡散の流束線を模式的に示してあるが、固-液界面近くで流束線が密になっており、固-液界面から離れるにつれて急速に弱くなっている。A成分の拡散の流束線はB成分のそれに類似しているが、拡散の方向は反対になる。

図6-6bは固-液界面における液体中のB成分濃度( $C_B^*$ )を示す。 $\alpha$ 相から排出されたB成分は、隣接している $\beta$ 相に向かって横方向に拡散して行き、拡散距離に応じて図のようにラメラースペースング $\lambda$ の距離にわたり周期的変化を示す。このラメラースペースング $\lambda$ は拡散場から生ずる引力と3相結合から生ずる反撥力との間の平衡によって決まる。前進しつつある固-液界面は局所平衡状態にあることになる。これは、固-液界面の $\lambda/2$ に沿って一定である測定可能な実際の温度 $T_q^*$ が固-液界面のすべての点において平衡状態にあることを意味している。

平衡状態図によると、図6-6bにおける固-液界面の濃度変化は各相に接している液体の液相線温度を変化させる(図6-6cの太線)。固-液界面におけるB成分濃度 $C_B^*$ が平衡共晶組成 $C_e$ に等しい点は正確には共晶温度 $T_e$ であるが、 $\alpha/\beta$ -界面に近い $\alpha$ 相の各点はこれらの領域における液体中のB成分濃度が低いために液相線温度は高くなっている。一方、 $\beta$ 相前面の液体は平衡共晶組成よりいつもA成分が多いので、液相線温度は平衡共晶温度 $T_e$ に比して低く、 $C_A$ の増加とともに低下する。

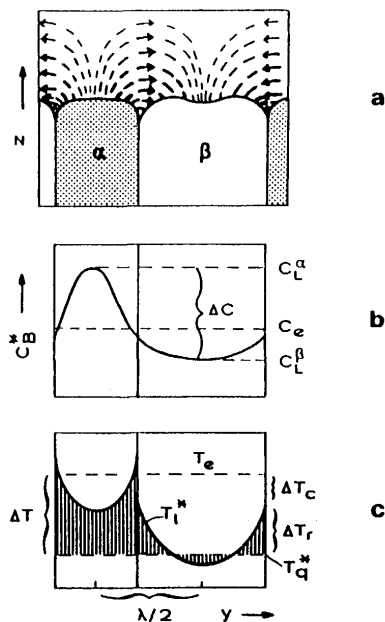


図6-6 共晶の固-液界面における溶質濃度と温度

図6-6cに示すように共晶は平衡共晶温度 $T_e$ より低い固-液界面の実際の温度 $T_q^*$ で凝固する。すなわち $T_e - T_q^* = \Delta T$ だけ過冷して凝固が進行することを示す。この過冷度をさらに分けると、 $T_e$ から $\alpha$ 相と $\beta$ 相の液相線の各点までの温度差が溶質過冷度( $\Delta T_c$ )を表わす。前述したように固-液界面では局所平衡が保たれているので、この平衡を補償しているのは $T_q^*$ と液相線の差(図6-6cのハッチした領域)曲率過冷度に他ならない。また図6-6aに見られる $\beta$ 相の負の曲率の発生には溶質過冷度 $\Delta T_c$ が $\Delta T$ より高いことが必要となる。これは部分的に高い溶質過冷度を補償するために $\lambda$ が大ききい時に見られる現象である。

ここで、溶質分布を決めるために、固-液界面は平らであり図6-6bの曲がりくねった濃度変化は振幅 $\Delta C = (C_1^\alpha - C_1^\beta)$ の鋸歯波形を用いて近似し、拡散距離は $\lambda/2$ と仮定する。固-液界面における液体中の濃度勾配は $(dc/dy)_{z=0} = -\Delta C / (\lambda/2)$ なので、1つの固相から他の固相に液体を通して原子が移動する流束 $J_t$ は次のようになる。

$$J_t = -\frac{2D\Delta C}{\lambda} \dots\dots\dots (6-1)$$

一方固-液界面を通して排出される流束は $V(C_1^* - C_s^*)$ に等しいので、次式で表わされる。

$$J_t = VC_e(1 - k_0) \dots\dots\dots (6-2)$$

この関係は液体濃度 $\Delta C$ が $C_e$ に比して小さく、また $C_1^* \approx C_e$ の場合に維持されよう。これは $\Delta C$ が1%程度、 $C_e$ が50%程度の場合に認められる。

定常状態では $J_t = J_r$ なので

$$\frac{\Delta C}{C_e(1 - k_0)} = \frac{\lambda V}{2D} \dots\dots\dots (6-3)$$

が得られる。この関係は先に第5章で検討した回転放物体デンドライトの拡散成長の場合に全く類似している。(6-3)式の左辺は共晶成長についての過飽和度、右辺はペクレー数( $P_e$ )であり、(6-3)式は(5-25)式と同じ次式で表わされる。

$$\Omega = P_e \dots\dots\dots (6-4)$$

共晶が成長する時の拡散に必要な濃度差 $\Delta C = C_1^\alpha - C_1^\beta = \Delta C_\alpha + \Delta C_\beta$ は状態図(図6-7)から過冷度を求めるのに利用される。ここで $\Delta C_\alpha = \Delta T_c / (-m_\alpha)$ 、 $\Delta C_\beta = \Delta T_c / m_\beta$ 、 $\Delta C = \Delta T_c / [1/(-m_\alpha) + 1/m_\beta]$ 及び(6-3)式を用いると、濃度過冷度 $\Delta T_c$ の次式が得られる。

$$\Delta T_c = K_c \lambda V \dots\dots\dots (6-5)$$

ここで $K_c$ は定数(後述)である。

再び図6-6に立ち戻ってみると、液相線は $\alpha$ 相での $T_e$ より若干高い所から $\beta$ 相の中央部における実際の界面温度 $T_q^*$ よ

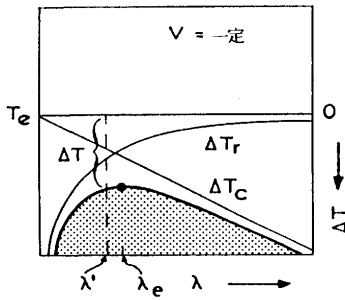


図6-7 共晶成長における全過冷度への寄与

り低い所まで変化している。図6-6cのハッチした領域は、固-液界面の局所平衡を維持するために局所的な曲率によって補償される所である。これまでの解析から次式を得ることができる。

$$\Delta T = \Delta T_c + \Delta T_r = T_e - T_q^* \dots\dots\dots (6-6)$$

$\alpha/\beta$ -界面では、図6-5に示すように3相結合における $\alpha/\beta$ -界面エネルギー $\sigma_{\alpha\beta}$ は $\alpha/1$ -界面及び $\beta/1$ -界面エネルギーの成分の和で表わされる。3相結合における角度を適合するのに必要な $\alpha/1$ -界面及び $\beta/1$ -界面の曲率の値は、図6-6cでの $y$ の関数である $\Delta T_r$ の値によって平衡温度を変化させる。 $\alpha/\beta$ -界面と $\beta/1$ -界面についての平均曲率を計算することで(モデリングの項)、曲率作用の効果は次の一般式によって液相線の平均の変化と関連させることができる。

$$\Delta T_r = \Gamma K$$

ここで $\Gamma$ はGibbs-Thomson係数、 $K$ は曲率を示す。 $K$ は $1/\lambda$ に比例するので、

$$K = \frac{K'}{\lambda} \dots\dots\dots (6-7)$$

となる。ここで $K'$ は常数である。過冷度について得られた(6-5)、(6-6)及び(6-7)の各式を用いると固-液界面の全過冷度を示す次式が得られる。

$$\Delta T = K_c \lambda V + \frac{K'}{\lambda} \dots\dots\dots (6-8)$$

この式を用い、ラメラースペーシング $\lambda$ と過冷度との関係を図6-7に示す。 $\Delta T_c$ と $\Delta T_r$ は $\lambda$ が変化するとき、反対の傾向で変化することが分る。 $\Delta C$ に比例する $\Delta T_c$ は $\lambda$ の増加とともに増加するが、 $\Delta T_r$ は逆に減少する。図6-7からラメラースペーシング $\lambda$ が小さい場合には共晶成長は曲率効果で支配され( $\Delta T_r > \Delta T_c$ )、 $\lambda$ が大きい場合には拡散が律速因子となることが分る。一般に共晶成長は極値 $\lambda_e$ で起ると考えられている。共晶の成長速度が増すと $\Delta T_r$ 曲線の影響もなく、 $\Delta T_c$ 線の勾配の絶対値を増し、 $T-\lambda$ 曲線の最大値 $\lambda_e$ は $\lambda$ の小さい方に移動する。

### 6.1.2.2 ラメラ-共晶の成長モデル

#### (1) Jackson-Hunt (J-H) モデル

前述したように液体からの共晶の成長はTiller<sup>6-5)</sup>、Hillert<sup>6-6)</sup>によってまず解析が試みられたが、JacksonとHunt<sup>6-7)</sup>はラメラのみならず棒状共晶の成長について厳密な解析を行った。ここではその概要を説明する。

#### (a) ラメラ成長における拡散

図6-8に示すように、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相の幅の半分がそれぞれ $f\lambda/2$ 及び $f(1-\lambda)/2$ をもったラメラの平らな固-液界面を考える。ここで $f$ は $\alpha$ 相の容積分率である。座標系の起点を $\alpha$ 相の中心にとり、 $y$ と $z$ の座標を決めた。 $x$ 軸は固-液界面においてラメラに平行する。問題は2次元とし、問題の対称性からその解は $0 \leq y \leq \lambda/2$ の傾域だけでよい。平らな固-液界面が速度 $V$ で $z$ 方向に定常状態で進行するとする。この場合の拡散方程式は前述したように次の(4-7)式で表わされる。

$$\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{V}{D} \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \dots\dots\dots (4-7)$$

境界条件として

$$z = \infty ; C = C_e + C_\infty$$

$$y = 0, y = \frac{\lambda}{2} ; \frac{\partial C}{\partial y} = 0$$

固-液界面での溶質保存条件として、

$$\left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} = -\frac{VC_\alpha^0}{D} \quad 0 \leq y < \frac{f\lambda}{2}$$

$$\left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} = \frac{VC_\beta^0}{D} \quad \frac{f\lambda}{2} < y < \frac{\lambda}{2}$$

ここで $D$ は液体中の溶質の拡散係数、 $C_e$ は平衡共晶組成、 $C_\infty$ は固-液界面から遠くにある実際の濃度と共晶組成の差を示す。 $C_\alpha^0$ と $C_\beta^0$ は図6-9に示すように $\alpha$ 相と $\beta$ 相の単位体積が凝固する時に排出されるB成分とA成分の量である。この条件での(4-7)式の解は

$$C = C_e + C_\infty + \sum_{n=0}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{2n\pi y}{\lambda}\right) \times e^{\left(-\frac{V}{2D}\sqrt{\left(\frac{V}{2D}\right)^2 + \left(\frac{2n\pi}{\lambda}\right)^2}\right)z}$$

$n > 0$ では $\frac{2n\pi}{\lambda} \gg \frac{V}{2D}$ なので上式は次のようになる。

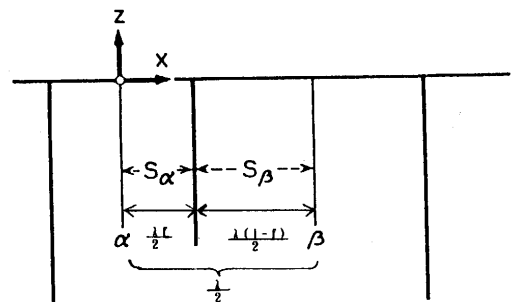


図6-8 ラメラの寸法を示す平らな固-液界面の座標

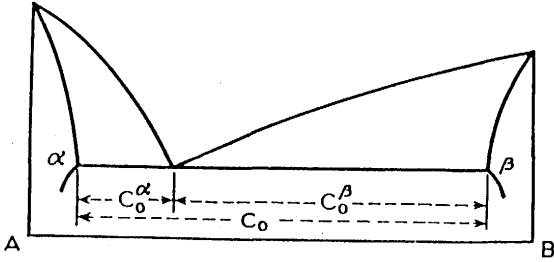


図6-9  $C_0$ ,  $C_0^\alpha$ と $C_0^\beta$ の定義を示す状態図

$$C = C_e + C_\infty + B_0 e^{-\frac{Vz}{D}} + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{2n\pi y}{\lambda}\right) e^{-\frac{2n\pi z}{\lambda}} \quad (6-9)$$

溶質保存の条件を用いると(6-9)式のフーリエ係数は次のようになる。

$$B_0 = \frac{\frac{C_0^\alpha \lambda}{2} - \frac{C_0^\beta \lambda (1-f)}{2}}{\frac{\lambda}{2}} = \left[ f(C_0^\alpha - C_0^\beta) - C_0^\beta \right] \dots (6-10a)$$

$$B_n = \frac{\lambda V}{(n\pi)^2 D} C_0 \sin(n\pi f) \dots (6-10b)$$

ここで図6-9に示すように $C_0 = C_0^\alpha + C_0^\beta$ である。

$\alpha$ 相の前面にある固-液界面中の $\alpha$ 相と $\beta$ 相の平均組成は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \bar{C}_\alpha &= C_e + C_\infty + B_0 + \frac{2}{f\lambda} \int_0^{\frac{f\lambda}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos\frac{n\pi y}{\lambda} dy \\ &= C_e + C_\infty + B_0 + \frac{\lambda}{f} \cdot \frac{V}{D} C_0 P \dots (6-11a) \end{aligned}$$

同様に $\beta$ 相の前面では次のようになる。

$$\bar{C}_\beta = C_e + C_\infty + B_0 - \frac{\lambda}{1-f} \frac{V}{D} C_0 P \dots (6-11b)$$

ここで  $P = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n\pi}\right)^3 \sin^2(n\pi f)$  である。

(b) ラメラ界面の平均曲率

ラメラの固-液界面前面での拡散による成長は、図6-8に示すように平らな固-液界面を仮定して論議を進めてきた。しかし、前にも述べたように固-液界面は図6-5のように曲面を呈している。図6-10のようにラメラの中心を起点とすると $y=0$ において勾配は0となるので、平均曲率は次式で計算される。

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{r(y)} \right\rangle &= \frac{1}{S} \int_0^S \frac{dy}{r(y)} = \frac{1}{S} \int_0^S \frac{-\frac{d^2x}{dy^2}}{\left[1 + \left(\frac{dx}{dy}\right)^2\right]^{3/2}} dy \\ &= -\frac{1}{S} \sin \tan^{-1}\left(\frac{dx}{dy}\right) \Big|_0^S = \frac{1}{S} \sin \theta \dots (6-12) \end{aligned}$$

ここで $S$ と $\theta$ は図6-10に示される。

(c) 固-液界面と極値条件における平均過冷却

固-液界面の安定性はその温度、とくに共晶温度 $T_e$ と固-液界面の部分的な実際の温度 $T_q^*$ の差に依存する。平らな界面の2相の固相と平衡する共晶組成の液体については $T_e = T_q^*$ となる。しかし、一般に平らでない固-液界面についての $T_e$ と $T_q^*$ の差は3部分で構成されている。

まず最初は、局部組成が平衡共晶組成から離れることが原因で生ずる $\Delta T_c$ であり、 $\Delta T_c$ は

$$\Delta T_c = m |C_e - C(y)| \dots (6-13)$$

と書かれる。ここで $C(y)$ は $y$ における固-液界面の組成を示し、 $m$ は液相線の勾配で $y$ において液体と接する固相に関する。

平らでない固-液界面による第2の寄与は $\Delta T_r$ であり、次のように書かれる。

$$\Delta T_r = \frac{a}{r(y)} \dots (6-14)$$

ここで $a$ はGibbs-Thomsonの関係で与えられる常数であり、 $r(y)$ は固-液界面の局部曲率を示す。

$\Delta T$ へのもう一つの寄与は固-液界面への原子の付着速度に起因する過冷却 $\Delta T_k$ であるが、溶融エントロピーの小さい金属の場合は無視できるが、ここでは溶融エントロピーの大きい物質についても無視することにする。従って全過冷却 $\Delta T$ は次のように表わされる。

$$\begin{aligned} \Delta T &= T_e - T_q^* = \Delta T_c + \Delta T_r \\ &= m [C_e - C(y)] + \frac{a}{r(y)} \dots (6-15) \end{aligned}$$

ここで(6-11a)式及び(6-11b)式から $C(y)$ の値を、(6-12)式から $1/r(y)$ の値を(6-15)式に代入すると、 $\alpha$ 相及び $\beta$ 相の固-液界面の平均過冷却が次のように得られる。

$$\Delta T_\alpha = m_\alpha \left( C_\infty + B_0 + \frac{V}{D} C_0 \frac{\lambda}{f} P \right) + \frac{2a_\alpha^\dagger}{f\lambda} \dots (6-16a)$$

$$\Delta T_\beta = m_\beta \left( -C_\infty - B_0 + \frac{V}{D} C_0 \frac{\lambda}{1-f} P \right) + \frac{2a_\beta^\dagger}{\lambda(1-f)} \dots (6-16b)$$

ここで $m_\alpha$ と $m_\beta$ はそれぞれ $\alpha$ 相と $\beta$ 相の液相線の勾配である。またGibbs-Thomsonの式と(6-12)式から $a_\alpha^\dagger = (T_e/L)_\alpha \sigma_\alpha^\dagger \sin \theta_\alpha^\dagger$ 、 $a_\beta^\dagger = (T_e/L)_\beta \sigma_\beta^\dagger \sin \theta_\beta^\dagger$ が得られる。ここで $L$ は溶融潜熱、 $\sigma_\alpha$ と $\sigma_\beta$ は $\alpha$ 相-液体界面と $\beta$ 相-液体界面の比界面エ

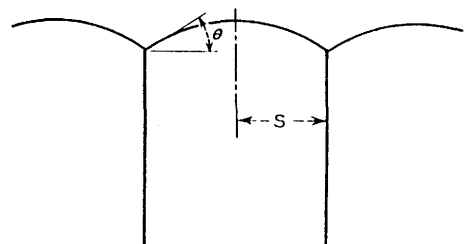


図6-10  $S$ と $\theta$ の定義を示すラメラ界面

エネルギーを示す。上書きのLはラメラーを示す記号である。

Jackson-Huntの提案にならい、表現を分り易くするために $\lambda = 2(S_\alpha + S_\beta)$ ,  $\xi = S_\beta/S_\alpha$ を導入し、 $\Delta T_\alpha = \Delta T_\beta$ から(6-16)式の $C_\infty + B_0$ を消去すると、 $\lambda$ ,  $V$ 及び $\Delta T$ のみが変数となる次式が導かれる。

$$\frac{\Delta T}{m} = V\lambda Q^L + \frac{a^L}{\lambda} \dots\dots\dots(6-17)$$

ここで $m$ ,  $Q^L$ 及び $a^L$ は次式で与えられる常数である。

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_\alpha} + \frac{1}{m_\beta} \dots\dots\dots(6-18a)$$

$$Q^L = \frac{P(1-\xi)^2 C_0}{\xi D} \dots\dots\dots(6-18b)$$

$$a^L = 2(1+\xi) \left( \frac{a_\alpha^L}{m_\alpha} + \frac{a_\beta^L}{\xi m_\beta} \right) \dots\dots\dots(6-18c)$$

(6-17)式を $\lambda$ で微分し、 $(\partial \Delta T / \partial \lambda) = 0$ とすると

$$\lambda^2 V = \frac{a^L}{Q^L} \dots\dots\dots(6-19a)$$

が得られるが、次のような関係も得られる。

$$\frac{\Delta T^2}{V} = 4m^2 a^L Q^L \dots\dots\dots(6-19b)$$

$$\Delta T \lambda = 2ma^L \dots\dots\dots(6-19c)$$

(2) Kurg-Fisher (K-F)の近似解

KurzとFisherは<sup>6-8)</sup>Jackson-Hunt<sup>6-7)</sup>のモデルを分り易く説明することを試みた。これまでと同じく一対のラメラーを考え、定常状態ではこの対と他の対の間に物質移動は起らないとした。 $y$ 方向における濃度勾配はラメラーの中央で0とした(図6-11)。定常状態 $z$ 方向に進んでいる固-液界面前方の液体中の溶質分布は次の微分方程式で記述される。

$$\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{V}{D} \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \dots\dots\dots(4-7)$$

この方程式を満足する一般解は、平らな固-液界面についての正確な解と共晶相の変動するパターンをもった循環関

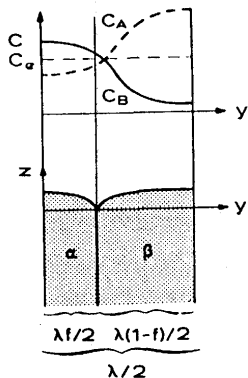


図6-11 共晶の固-液界面における濃度分布

数を結びつけることで得られる。従って、B成分の分布は、

$$C = C_0 + A \exp\left(-\frac{Vz}{D}\right) + B \exp(-bz) \cos(gy) \dots\dots(6-20)$$

で決められる。この解は固-液界面の平面性を映す指数関数項と2相の変動を映す他の項から成っている。 $y$ 方向の固-液界面の濃度勾配を示す表現は、考慮している領域の始点と $\lambda/2$ において0とならなければならないのでsin関数よりcos関数を選んだ。(6-20)式で第3項がなくAを適当に選択すれば、いずれかの单相前面における濃度分布が得られる(図6-4a<sub>1</sub>)。右辺に第3項を加えると、最初の单相が第2相が加えられることで“攝動”を始める時の解になることが分る(図6-4b)。

(6-20)式にある常数A, B, b, gを決めねばならない。(6-20)式を $y$ について微分し、 $y = \lambda/2$ において $\partial C / \partial y = 0$ とすれば $g$ は次のように決められる。

$$C = C_0 + A \exp\left(-\frac{Vz}{D}\right) + B \exp(-bz) \cos\left(\frac{2\pi y}{\lambda}\right) \dots\dots(6-21)$$

$b$ については、(4-23)式においてすでに検討しており $b$ は

$$b = \frac{V}{2D} + \left[ \left(\frac{V}{2D}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \right]^{1/2} \dots\dots(6-22)$$

で表わされる。この式は複雑であるが、実験値にもとづいて次のように簡略化できる。まず、 $V/2D$ は平らな界面の濃度境界層の逆数になっており、その他は低い成長速度の条件では比較的小さい。一方、共晶の波数 $2\pi/\lambda$ で $\lambda$ が小さいと大きい値となる。従って、

$$\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \gg \frac{V^2}{4D^2}$$

となり、 $P_0 \ll 1$ の条件では $V/2D$  ( $P_0 = V\lambda/2D$ )の項を無視することで次のように簡単になる。

$$b = \frac{2\pi}{\lambda}$$

従って(6-21)式は次のように書くことができる。

$$C = C_0 + A \exp\left(-\frac{Vz}{D}\right) + B \exp\left(-\frac{2\pi z}{\lambda}\right) \cos\left(\frac{2\pi y}{\lambda}\right) \dots\dots(6-23)$$

AとBの値はこの解を用い、固-液界面における流束の状態を満足させるようにして決めることができる。一般的な境界条件は

$$V(k_0 - 1)C^* = D \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} \dots\dots(6-24)$$

となるが、固-液界面濃度は $C_0$ に関して比較的小さいので、

$C^* \equiv C_e$ と考えられるからである。

従って、2相の流束の状態はB成分の重量分率の項で次のように書ける。

$$\alpha \text{相} : V(k_0^\alpha - 1)C_e = D \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} \dots\dots\dots (6-25a)$$

$$\beta \text{相} : V(k_0^\beta - 1)(1 - C_e) = D \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} \dots\dots\dots (6-25b)$$

一方、(6-23)式から固-液界面における濃度勾配は次のように導かれる。

$$\left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} = -\frac{V}{D}A - \frac{2\pi}{\lambda}B \cos\left(\frac{2\pi y}{\lambda}\right) \dots\dots\dots (6-26)$$

(6-25a)、(6-25b)及び(6-26)の各式を用い、流束の境界条件を満足するよう $\alpha$ 相と $\beta$ 相の固-液界面を横切って平均値の形でAとBを次のように決めることができる。

$$A = fC' - C^\beta \dots\dots\dots (6-27a)$$

$$B = \frac{f(1-f)V\lambda C'}{2D \sin(\pi f)} \dots\dots\dots (6-27b)$$

図6-12からC'は共晶を結ぶ両端の差であり、C<sup>β</sup>は共晶と $\beta$ 相の最大固溶度の差である。従ってAの値は小さく両相の密度が同じであればA=0となること分かる。

これで多くの境界条件を満足する解は得られたが、最終的には図6-6で定性的に説明されたカップリング状態を満足させねばならない。このカップリング状態は3段階で完成される。それらは、各相の平均溶質過冷度及び平均曲率過冷度とこれらの和の計算である。

共晶組成に関連した $\alpha$ 相と $\beta$ 相の固-液界面における液体の平均濃度差 $\overline{\Delta C} = \overline{C} - C_e$ は $z=0$ において(6-23)式を各領域で積分し、次のように得られる。

$$\overline{\Delta C}_\alpha = A + B \frac{\sin(\pi f)}{\pi f} \dots\dots\dots (6-28a)$$

$$\overline{\Delta C}_\beta = A - B \frac{\sin(\pi f)}{\pi(1-f)} \dots\dots\dots (6-28b)$$

前述のようにAは無視できる位に小さく、Bは正の値であるから $\alpha$ 相の固-液界面におけるB成分の平均濃度差は正の値

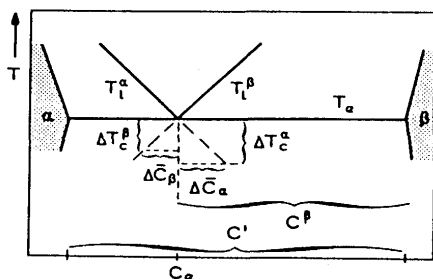


図6-12 濃度及び温度の定義を示す状態図

であり、一方 $\beta$ 相の固-液界面におけるB成分の平均濃度差は負となること分かる。共晶温度からの平均の溶質過冷度(図6-6)は上述の濃度差に絶対液相線勾配 $|m_\alpha|$ と $|m_\beta|$ を乗ずることによって次のように得られる。

$$\Delta T_c^\alpha = |m_\alpha| \left[ A + B \frac{\sin(\pi f)}{\pi f} \right] \dots\dots\dots (6-29a)$$

$$\Delta T_c^\beta = -|m_\beta| \left[ A - B \frac{\sin(\pi f)}{\pi(1-f)} \right] \dots\dots\dots (6-29b)$$

$\Delta T_c^\alpha$ と $\Delta T_c^\beta$ とも正の値をとる。

もう一つの過冷却である曲率による過冷却は、JacksonとHuntと同じ方法で平均曲率を求め、全く同じ曲率過冷度の関係を次のように得た。

$$\Delta T_r^\alpha = \frac{2\Gamma_\alpha \sin(\theta_\alpha)}{f\lambda} \dots\dots\dots (6-30a)$$

$$\Delta T_r^\beta = \frac{2\Gamma_\beta \sin(\theta_\beta)}{(1-f)\lambda} \dots\dots\dots (6-30b)$$

(6-29a)式か(6-29b)式と(6-30a)式か(6-30b)式を結び付けると各相の全過冷度を次のように決めることができる。

$$\Delta T_\alpha = |m_\alpha| \left[ A + B \frac{\sin(\pi f)}{\pi f} \right] + \frac{2\Gamma_\alpha \sin(\theta_\alpha)}{f\lambda} \dots\dots\dots (6-31a)$$

$$\Delta T_\beta = -|m_\beta| \left[ A - B \frac{\sin(\pi f)}{\pi(1-f)} \right] + \frac{2\Gamma_\beta \sin(\theta_\beta)}{(1-f)\lambda} \dots\dots\dots (6-31b)$$

共晶ラメラのスペーシングはきわめて小さく(数ミクロン程度)、しかも熱伝導が高いので $\alpha$ 相と $\beta$ 相の間には本質的な温度差はなく $\Delta T_\alpha = \Delta T_\beta = \Delta T$ と考えてよい(図6-6)。そこで、(6-31a)式に $|m_\beta|$ を乗じ、(6-31b)に $|m_\alpha|$ を乗じて加えるとともに、(6-27b)式のBの値を代入すると $\Delta T$ は次式のようになる。

$$\Delta T = \frac{|m_\alpha||m_\beta|}{|m_\alpha|+|m_\beta|} V\lambda \frac{C'}{2\pi D} + \frac{2(1-f)|m_\beta|\Gamma_\alpha \sin(\theta_\alpha) + 2f|m_\alpha|\Gamma_\beta \sin(\theta_\beta)}{f(1-f)\lambda(|m_\alpha|+|m_\beta|)} \dots\dots\dots (6-32)$$

ここで右辺の物理常数を下記のように書き換える。

$$K_c = \frac{|m_\alpha||m_\beta|}{|m_\alpha|+|m_\beta|} \frac{C'}{2\pi D} \dots\dots\dots (6-33)$$

$$K_r = \frac{2(1-f)|m_\beta|\Gamma_\alpha \sin(\theta_\alpha) + 2f|m_\alpha|\Gamma_\beta \sin(\theta_\beta)}{f(1-f)(|m_\alpha|+|m_\beta|)} \dots\dots\dots (6-34)$$

これを(6-32)式に代入すると前述の(6-8)式となる。

$$\Delta T = K_c V\lambda + \frac{K_r}{\lambda} \dots\dots\dots (6-8)$$

JacksonとHunt<sup>6-7)</sup>と同じように、 $\Delta T$ を最小にする $\lambda$ の値を選ぶための(6-8)式を微分し、 $\Delta T/d\lambda = 0$ とおくと次の関係



表6-2 J-HモデルとF-Kモデルの中の項の比較

$f$	$P = \sum_1^{\infty} (1/n^3 \pi^3) \sin^2(n\pi f)$ (JH)	$(f-f^2)/2\pi$	Error (%)
0	0	0	0
0.1	0.00626	0.01432	129
0.2	0.01633	0.02546	56
0.3	0.02553	0.03342	31
0.4	0.03174	0.03820	20
0.5	0.03392	0.03820	17

が得られる。

$$\frac{d(\Delta T)}{d\lambda} = K_c V - \frac{K_r}{\lambda^2} = 0$$

$$\lambda^2 V = \frac{K_r}{K_c}$$

$$= \frac{4\pi D}{f(1-f)} \frac{f|m_\alpha|\Gamma_\beta \sin(\theta_\beta) + (1-f)|m_\beta|\Gamma_\alpha \sin(\theta_\alpha)}{|m_\alpha||m_\beta|C'} \dots (6-35)$$

ここで得られた近似解を、より正解なJackson-Huntの解と比較してみる。(6-17)式をKurz-Fisherと同じ記号で書き換えると

$$\lambda^2 V = \frac{2D}{P} \frac{f|m_\alpha|\Gamma_\beta \sin(\theta_\beta) + (1-f)|m_\beta|\Gamma_\alpha \sin(\theta_\alpha)}{|m_\alpha||m_\beta|C'} \dots (6-36)$$

となる。ここで  $P = \sum (1/n\pi^3) \sin^2(2n\pi f)$  である。(6-35)式を(6-36)式と比較すると右辺の最初の乗数項が異なるのみである。そこで  $f(1-f)/2\pi$  と  $P$  をそれぞれ計算し、比較すると表6-2のようになる。この表からKurzとFisherの近似解の精度は高く、とくに  $f$  が大きくなって対称性が増すと精度はさらに高くなることが分る。

### 6・1・2・3 共晶の変化する範囲

KurzとFisher<sup>6-8)</sup>の(6-8)式及びJacksonとHunt<sup>6-7)</sup>の(6-17)式は  $\Delta T$  が  $\lambda V$  の関数であり、 $\Delta T$  が一義的に決まらないことを示している。この問題はデンドライト成長の場合と類似しており、デンドライト成長では変化する点として形状安定の限界が実験値をよく説明する。共晶の場合には、デンドライトの場合に類似した変化する点及び極値点がよく説明することが分った。規則的に成長する共晶合金は極値基準の利用でよく説明できることは知られている<sup>6-9)</sup>。

前述したように(6-8)式を  $\lambda$  で微分し、0と置くと過冷度を最小とする  $\lambda$  の値が(6-35)式のように得られる。

$$\lambda^2 V = \frac{K_r}{K_c} \dots (6-35)$$

(6-35)式の  $\lambda$  及び  $V$  を(6-8)式に代入すると、それぞれ次式のような関係が導かれる。

$$\frac{\Delta T}{\lambda^{1/2}} = 2(K_c K_r)^{1/2} \dots (6-37)$$

$$\Delta T \lambda = 2K_r \dots (6-38)$$

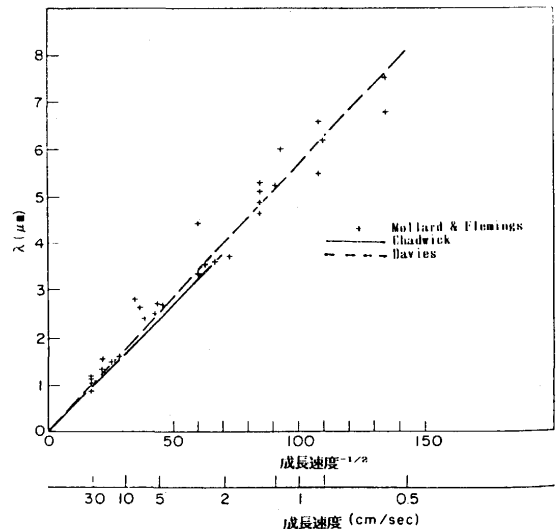


図6-13 Sn-Pb合金のラメラースペーシングと成長速度の関係

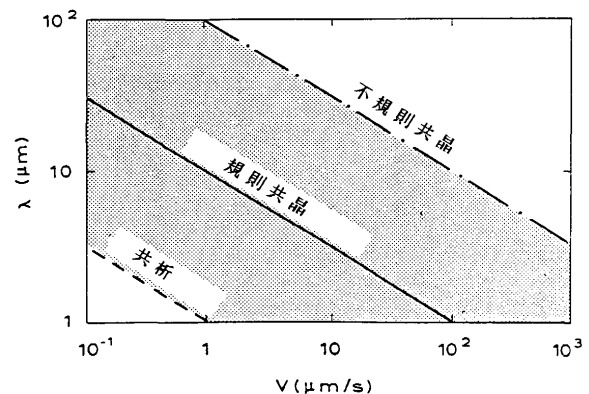


図6-14 成長速度の関数としての共晶と共析のスペーシング

ラメラ共晶の  $\lambda$  と  $V$  の関係については多くの実験が行われているが、図6-13はMollardとFlemings<sup>6-11)</sup>のSn-Pb(12.6~26.0at%)の測定値を共晶組成のSn-Pb合金についての他の研究結果<sup>6-10)6-11)</sup>と比較したものである。(6-35)式の関係の満足されていることがよく分る。

KurzとFisher<sup>6-8)</sup>は(6-35)式の関係を図6-14の中で説明している。適正な条件であれば図の中央の直線のように  $\lambda^2 V =$  一定の関係が見られる。共析のマイクロ組織は共晶によく似ているが拡散は固相のみで起るので非常に遅く、 $\lambda$  は極めて小さい。Fe-CやAl-Si合金のような不規則共晶は極値での成長が見られずまた平均の  $\lambda$  も非常に大きい。

### 不規則共晶の $\lambda$ が大きいのは何故か？

溶融エントロピーが大きく、ファセット成長する物質を含む合金ではファセット相のラメラは分岐するまで離れて行く。図6-15は不規則共晶中の少量のファセット相が接近して行くかあるいは離れながら成長する時に形成される共晶組織の変化過程を示している。小容量のラメラが接近するように成長する時には固-液界面の曲率は増加し、図6-7に示すように  $\Delta T_r$  が増加して固-液界面の温度は極値

$\lambda_e$ の左側に低下するのでラメラの成長は停止してしまう(図6-15a)。隣り合うラメラが離れながら成長する時には図6-15bに示すように、ラメラスペーシングが大きくなると横方向の拡散が遅れる。そのために、容積率の大きい相( $\alpha$ 相)の固-液界面はその中央において容積が大きく濃化し、成長の過冷却は曲率が変化を補償できなくなって凹みを生じ、固-液界面は非等温になってしまう。最終的には、離れて成長する容積率の小さな相までが固-液界面に凹みを生じる。こうした条件になると小容積率の相は図6-15cのように $\lambda_b$ で分岐し、 $\lambda$ は再び減少して行く。

こうしたファセットラメラの分岐現象は図6-16に示すFe-C合金を例として説明できる<sup>6-8)6-12)6-14)</sup>。新しいラメラが分岐すると、図6-16に示すように一つの対から離れた隣のラメラに向かって近づいて行く。ラメラが接近してくると固-液界面での容質の濃化は低下するので、固-液界面の温度が上昇し、ついにはその温度が最高となり過冷却は最小となる。ファセット相は成長方向を簡単に変更できないので、それが成長して行き部分的な $\lambda$ が減少するとその値は極値( $\lambda_e$ )以下に減少する。しかし、図6-7に示すよう

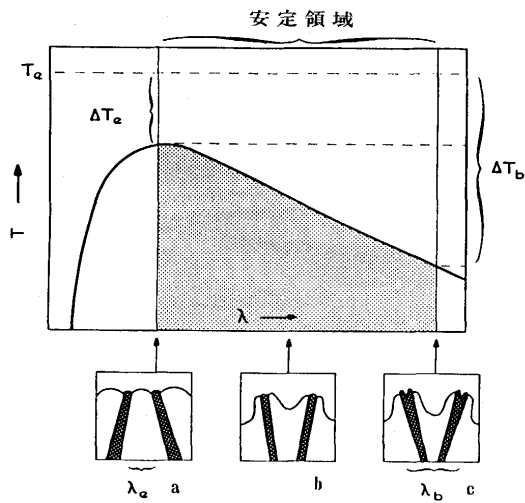


図6-15 不規則共晶におけるスペーシング制御の機構

に $\lambda_e$ 以下の領域では温度勾配が急なので固-液界面の温度は急激に低下する。その結果、隣のラメラの成長が止り、 $\lambda_e$ より小さいラメラスペーシングは増加するようになる。

従って、安定した不規則共晶の範囲は過冷却最小の極値 $\lambda_e$ と分岐の起る $\lambda_b$ の間にあることになる。図6-14における大きなラメラスペーシング、大きな過冷却及び不規則なスペーシングはこれによってよく説明されよう。

ラメラの分岐点はデンドライト成長の場合に用いられる基準に類似した安定性の解析<sup>6-12)6-14)</sup>で計算できるが、この中には非等温界面における温度勾配を決めるという難点が含まれているようである。

#### 6.1.2.4 デンドライトと共晶の競争成長

共晶の成長では、単相だけあるいは2相とも不安定となり図6-17に示すように2相が競争成長することがある。図6-17aに見られるデンドライトと2相共晶の混合組織は、固-液界面の前面に大きな境界層が形成されて強い組成的過冷却が発生する場合に形成される。これは共晶組成を外れた組成で、合金液体が共晶温度より常に高温で、相当する第1相が早く過冷され共晶より早く成長する時に形成される。

図6-17bは平らな単相の固-液界面の形態の不安定性に類似してはいるが、安定性解析は極めて難しい。一般的には、共晶の両相の間に同じように分配される第3元素があると、両相が不安定となり、共晶セルや共晶デンドライトの現れることがある。図6-1の状態図からは、完全な共晶組成のみから形成する筈である。しかし、実験では純粋な共晶組成が共晶組成を外れた組成でも見ることができる。また成長速度が大きいと正確な共晶組成でもデンドライトの形成されることもある。

こうした現象を説明するには競争成長の機構を知る必要がある。デンドライトと共晶の成長特性には差があり、拡散効率の高い共晶は共晶組成を外れた組成でも独立した初晶デンドライトより速く成長することができる。1相がファセット相であれば、その相の成長速度は与えられた過冷却では小さい。 $\alpha$ 相のデンドライトは共晶組成における共晶より速く成長するので、純粋な共晶組成は過共晶組成でのみ形成される。

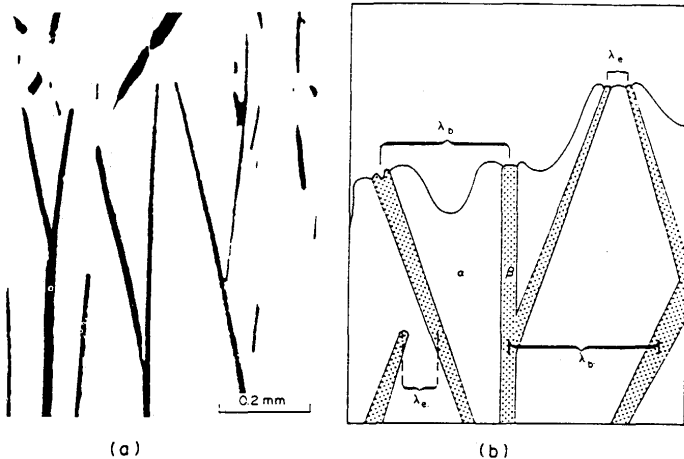


図6-16 不規則共晶の成長

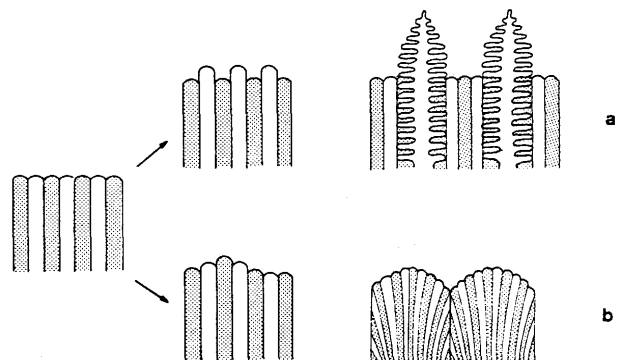


図6-17 不安定なラメラ界面

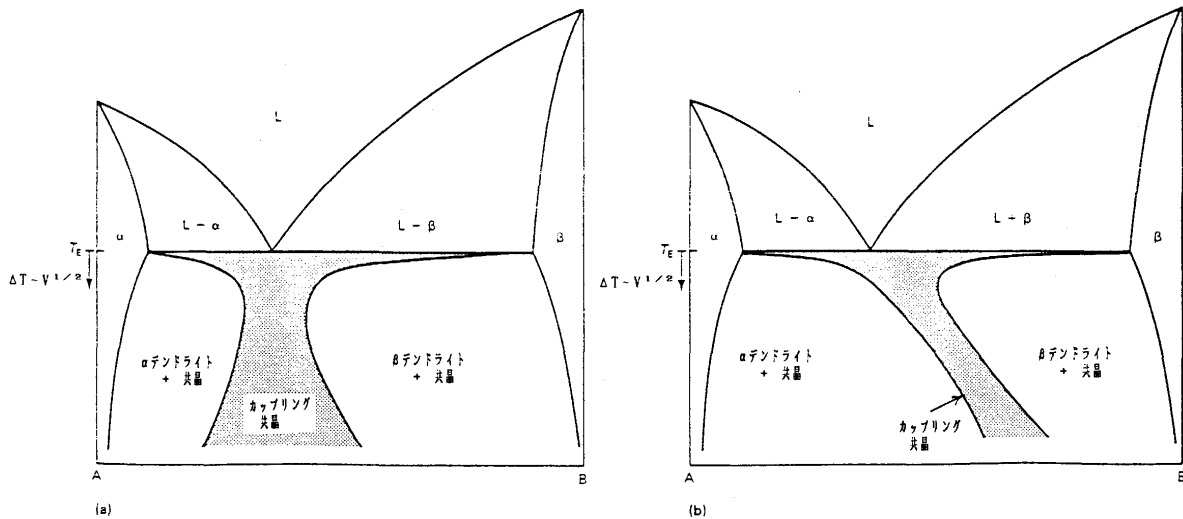


図6-18 共晶状態図におけるカップリング領域

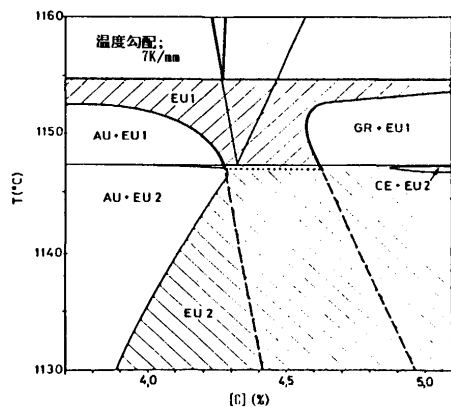


図6-19 T及び[C]の関数としての成長機構。Au；オーステナイト・デンドライト，GR；一次板状黒鉛，CE；一次板状セメンタイト，EU1とEU2；灰色共晶と白色共晶

凝固速度あるいは過冷却が組成とともに組織の形成に強く影響することは勿論である。マイクロ組織と合金組成及び過冷却あるいは冷却速度の関係を検討し、完全な共晶組織のみが得られる領域をカップリング領域と定義した。図6-18aのようにカップリング領域(ハッチした領域)が対称であれば、あらゆる成長条件において共晶組成から純粋な共晶組織が得られる。しかし図6-18bのように歪んだカップリング領域の場合( $\beta$ 相はファセット相)には、高い成長速度では共晶組成の $\beta$ 側においてさえ $\alpha$ -デンドライトが生成する。

図6-19はJonesとKurz<sup>6-15)</sup>が一方方向凝固実験で研究したFe-C合金のカップリング領域の状態図である。

### 6・2 包晶凝固

包晶反応や包晶変態は金属の凝固の中では一般的であり、Fe-C基合金、Fe-Ni基合金、Cu-Sn合金、Cu-Zn合金などに多く見られる。状態図も凝固過程も複雑であり、それに伴って凝固組織も非常に複雑になるのが普通である。

図6-20はFe合金などに見られる一般的な包晶反応をもった平衡状態図である。Iから左の合金はすべて $\alpha$ 相で凝固し、

同じようにIIIから右の合金はすべて $\beta$ 相に凝固する。IとIIの間の合金は $\alpha$ 相で凝固し始めるが、包晶温度 $T_P$ になるとこの晶出した $\alpha$ 相は液体と反応してP点の $\beta$ 相を形成する。IIとIIIの間の合金は必ず $\alpha$ 相で凝固してから包晶温度 $T_P$ で液体と反応して $\beta$ 相を形成し、過剰な液体はそのまま残留する。これらの反応で出現する各相の量はレバー則で決められる。しかし多くの場合、固相内での小さい拡散速度が平衡到達の時間を決めるため、レバー則の適用できる凝固組織は得られ難い。

包晶凝固の系には、包晶反応と包晶変態が含まれていることをKerr<sup>6-16)</sup>らが定義している。

#### 6・2・1 包晶反応

図6-20の包晶反応は、 $\alpha$ 相、 $\beta$ 相及び液体の3相が互いに接触しながら進行する。この包晶反応は次の異なる2種類の形式で進む。

- (a) 液体中での $\beta$ 相の核生成と成長が初晶 $\alpha$ 相と接触なしで起る。
- (b)  $\beta$ 相の核生成と成長が初晶 $\alpha$ 相と接触して起る。

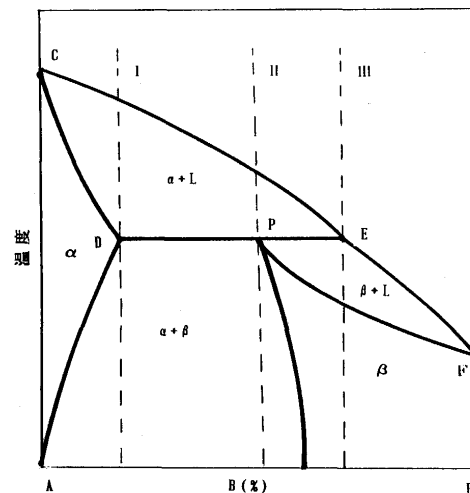


図6-20 包晶反応をもった状態図

(a)の場合は界面張力の影響で液体中に核生成したβ相は初晶α相と接触することなく、液体中で自由に成長する。この形式の包晶反応は写真6-2のようにAl-Mn合金のγ+L→β反応に見られた<sup>6-17)</sup>。類似の包晶反応はNi-Zn合金<sup>6-18)</sup>にも観察されている。

(b)の形式の包晶反応は最も一般的であり、第2相のβ相の核生成はα相と液体の間で起る。写真6-3はCu-70Sn合金に見られた包晶反応<sup>6-17)</sup>であり、初晶εと液体から第2相ηが生成している。図6-21はその生成過程を模式的に示したものである。初晶εは、第2相の境界層から初晶の境界層へ液体を通しての溶質の拡散により部分的に溶解する。

包晶反応をもっている合金系は非常に多いにもかかわらず1970年以前はあまり関心が示されなかったようである。ここではTrivedi<sup>6-19)</sup>によって導かれ、BoszeとTrivedi<sup>6-20)</sup>によって簡略化された最大成長速度則を用いて展開したFredrikssonとNylénのモデルを説明する。モデルは図6-20に従って包晶反応が起る場合について構成する。ただし、初晶をα相、第2相をβ相とする。

第2相の成長速度Vは次のように与えられる。

$$V = \frac{9D^L}{8\pi S^\beta} \left( \frac{x_B^{L/\alpha} - x_B^{L/\beta}}{x_B^{L/\beta} - x_B^{\beta/L}} \right)^2 \times \left[ \frac{1}{1 - \frac{2}{\pi} \left( \frac{x_B^{L/\alpha} - x_B^{L/\beta}}{x_B^{L/\beta} - x_B^{\beta/L}} \right) - \frac{1}{2\pi} \left( \frac{x_B^{L/\alpha} - x_B^{L/\beta}}{x_B^{L/\beta} - x_B^{\beta/L}} \right)^2} \right]^2 \dots (6-39)$$

ここでD<sup>L</sup>は液体中の溶質の拡散係数、x<sub>B</sub><sup>L/α</sup>はα相と平衡する液体中のB原子のモル分率、x<sub>B</sub><sup>L/β</sup>はβ相と平衡する液体中のB原子のモル分率、x<sub>B</sub><sup>β/L</sup>は液体と平衡するβ相中のBのモル分率、S<sup>β</sup>はβ相の実際の厚さを示す。

β相の限界厚さβ\*と実際の厚さの関係は次のようになる。

$$S^\beta = \frac{32S^* (x_B^{\beta/L} - x_B^{\beta/L})}{3(x_B^{L/\alpha} - x_B^{L/\beta})} \times \left[ 1 - \frac{2}{\pi} \left( \frac{x_B^{L/\alpha} - x_B^{L/\beta}}{x_B^{L/\beta} - x_B^{\beta/L}} \right) - \frac{1}{2\pi} \left( \frac{x_B^{L/\alpha} - x_B^{L/\beta}}{x_B^{L/\beta} - x_B^{\beta/L}} \right)^2 \right] \dots (6-40)$$

S\*は次式で計算される。

$$S^* = \left( \frac{\sigma^{L/\beta} + \sigma^{\alpha/\beta} - \sigma^{L/\alpha}}{-\Delta G_m} \right) V_m^L \dots (6-41)$$

ここでσ<sup>L/β</sup>はβ相と液体の間の界面張力、σ<sup>α/β</sup>はα相とβ相の間の界面張力、σ<sup>L/α</sup>はα相と液体の間の界面張力、V<sub>m</sub><sup>L</sup>は液体の分子容量、-ΔG<sub>m</sub>は駆動力であり、近似的に次式で計算される。

$$-\Delta G_m = RT(K_A^{\beta/L} - K_B^{\beta/L})(x_B^{L/\alpha} - x_B^{L/\beta})$$

(6-40)式及び(6-41)式を(6-39)式に代入すると次式が得られる。

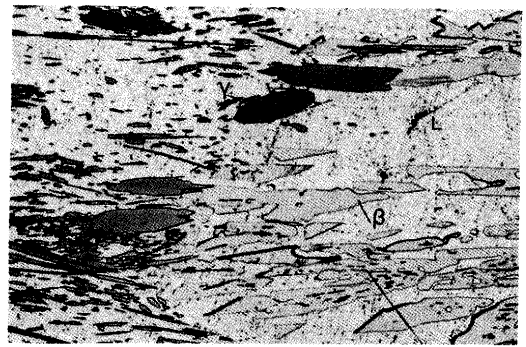


写真6-2 Al-Mn合金における包晶反応の開始。V=1mm/min, 温度勾配=5K/mm. ×264

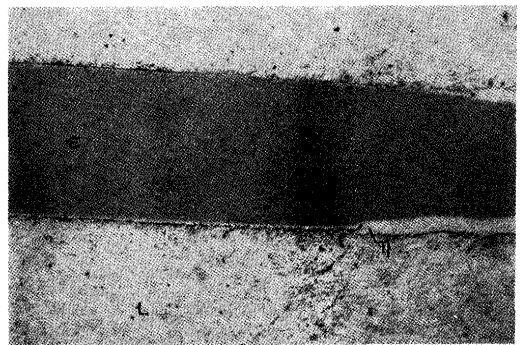


写真6-3 Cu-70Sn合金の包晶反応。V=0.1mm/min, 温度勾配=30K/mm. ×670

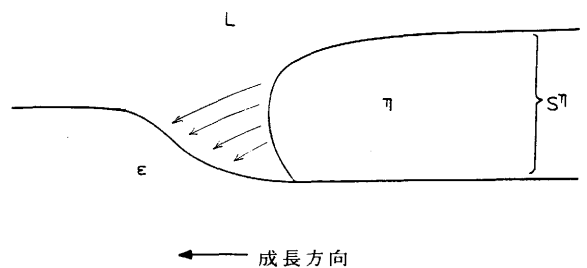


図6-21 初晶ε相の表面に沿って第2相ηが成長する包晶反応

$$V = \frac{27D^L RT (K_B^{\beta/L} - K_A^{\beta/L}) (x_B^{L/\alpha} - x_B^{L/\beta})^4}{256\pi V_m^L (\sigma^{L/\beta} + \sigma^{\alpha/\beta} - \sigma^{L/\alpha}) (x_B^{L/\beta} - x_B^{\beta/L})^3 A^3} \dots (6-42)$$

そして

$$A = 1 - \frac{2}{\pi} \left( \frac{x_B^{L/\alpha} - x_B^{L/\beta}}{x_B^{L/\beta} - x_B^{\beta/L}} \right) - \frac{1}{2\pi} \left( \frac{x_B^{L/\alpha} - x_B^{L/\beta}}{x_B^{L/\beta} - x_B^{\beta/L}} \right)^2$$

(6-40)式、(6-41)式及び(6-42)式を用いると、β相の厚さを計算することができ。計算値とCu-Sn合金とAg-Sn合金の実験値を比較し、界面張力を適正に選ぶと実験値によく一致することが明らかにされた<sup>6-17)</sup>。

### 6・2・2 包晶変態

包晶反応で生成した第2相のβ相は続いての冷却過程で成長を続ける。このβ相は

- (a)  $\beta$ 相を通しての拡散
- (b) 液体からの $\beta$ 相の直接の析出
- (c) 初期 $\alpha$ 相からの直接の析出

によって成長する。従って $\beta$ 相の成長は拡散速度、状態図の形及び冷却速度に依存する。

この包晶変態を最初に解析したのはSt. JohnとHogan<sup>6-21)6-22)</sup>であり、その後Hillert<sup>6-23)</sup>, FredrikssonとNylén<sup>6-17)</sup>によって解析されている。彼らの解析手順に従い、 $\beta$ 相を通しての拡散効果を説明する。図6-22は温度が少し低下した時の温度分布と濃度変化を示してある。 $\beta$ 相の液相側及び $\alpha$ 相側の物質バランスは次のように導かれる。

$$\frac{S^L x_B^{L/\beta}}{V_m^L} = \frac{x_B^{\beta/L} dS^{L/\beta}}{V_m^\beta} + \frac{(S^L - dS^{L/\beta})(x_B^{L/\beta} + dx_B^{\alpha/\beta})}{V_m^L} + \frac{D^\beta}{V_m^\beta} \left( \frac{x_B^{\beta/L} - x_B^{\beta/\alpha}}{S^\beta} \right) dt \dots\dots\dots (6-43)$$

$$\frac{S^\alpha x_B^{\alpha/\beta}}{V_m^\alpha} = \frac{x_B^{\beta/\alpha} dS^{\alpha/\beta}}{V_m^\beta} + \frac{(S^\alpha - dS^{\alpha/\beta})(x_B^{\alpha/\beta} - dx_B^{\beta/\alpha})}{V_m^\alpha} + \frac{D^\beta}{V_m^\beta} \left( \frac{x_B^{\beta/L} - x_B^{\beta/\alpha}}{S^\beta} \right) dt \dots\dots\dots (6-44)$$

ここで $D^\beta$ は $\beta$ 相の拡散係数、 $V_m^\alpha$ ,  $V_m^\beta$ 及び $V_m^L$ はそれぞれの相の分子容量(計算では等しいとした)、 $dt$ は変態時間であり、他の全変数は図6-22に示した。

(6-43)式及び(6-44)式の誘導には $\alpha$ とLにおける濃度勾配は小さいという仮定を用いたが、これは若し2相における拡散速度が非常に大きいか、あるいは $S^\alpha$ と $S^L$ が変態速度に比して小さい時には正当である。 $\alpha$ の容積分率は普通は小さく減少して行くので、この仮定は $\alpha$ 相については正しいように見える。 $\beta$ 相の厚さの増加 $dS^\beta$ は(6-43)式と(6-44)式を結びと次のように導かれる。

$$dS^\beta = dS^{\alpha/\beta} + dS^{L/\beta} = \frac{S^L dx^L}{x^{L/\beta} - x^{\beta/L}} + \frac{S^\alpha dx^\alpha}{x^{\alpha/\beta} - x^{\beta/\alpha}} + \frac{D^\beta}{S^\beta} (x^{\beta/L} - x^{\beta/\alpha}) \times \left( \frac{1}{x^{L/\beta} - x^{\beta/L}} + \frac{1}{x^{\beta/\alpha} - x^{\alpha/\beta}} \right) dt \dots\dots\dots (6-45)$$

この式において $S^L$ ,  $S^\alpha$ 及び $S^\beta$ は相互依存変数であり、これら3個の量は

$$S^L + S^\alpha + S^\beta = \lambda \dots\dots\dots (6-46)$$

$$x^{L/\beta} S^L + x^{\alpha/\beta} S^\alpha + \left( \frac{x^{\beta/\alpha} + x^{\beta/L}}{2} \right) S^\beta = x^0 \lambda \dots\dots\dots (6-47)$$

で決められる。ここで $\lambda$ はテンドライトアームスペーシングの半分であり、(6-47)式は全物質バランスである。(6-45)、(6-46)及び(6-47)の各式を結びと次式を得る。

$$dS^\beta = \frac{1}{x^L - x^\alpha} \times \left\{ \left[ \frac{-(x^{\alpha/\beta} - x^0) \lambda + (-x^{\beta/\alpha} - x^{\beta/L} + 2x^{\alpha/\beta})(S^\beta/2)}{x^{\alpha/\beta} - x^{\beta/L}} \right] dx^L + \left[ \frac{(x^{L/\beta} + x^0) \lambda + (x^{\beta/\alpha} + x^{\beta/L} - 2x^{L/\beta})(S^\beta/2)}{x^{\alpha/\beta} - x^{\beta/\alpha}} \right] dx^\alpha \right\} + \frac{D^\beta}{S^\beta} (x^{\beta/L} - x^{\beta/\alpha}) \left( \frac{1}{x^{L/\beta} - x^{\beta/L}} + \frac{1}{x^{\beta/\alpha} - x^{\alpha/\beta}} \right) dt \dots\dots\dots (6-48)$$

この式は冷却速度が分れば数値計算で解くことができる。

図6-23と図6-24は(6-48)式を用いた計算値とCu-Sn合金とAg-Sn合金<sup>6-17)</sup>の実験値の比較であり、包晶温度以下の温度変化と第2相の容積率の関係を示したものである。なお図中にはScheil<sup>6-24)</sup>の式を用いて計算した結果も示した。これらの比較から拡散係数を適正に選ぶと実験値とよく一致することが分る。

### 6・2・3 第2相の一次準安定析出

図6-20のIIIから左側の組成の合金でも初晶として $\beta$ 相が析出したり、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相が同時に初晶として析出することもある。これはFe基合金<sup>6-25)6-26)</sup>, Sn-Cd合金<sup>6-27)</sup>, Cu-Sn合金<sup>6-17)</sup>などで確認されている。

図6-25はFe-Ni合金の状態図を示す。第2相( $\gamma$ 相)の平衡液相線と平衡固相線を上方に延長した準安定液相線と準安定固相線を点線で示す。この図からオーステナイト純鉄の融点はフェライトとしての融点より11°Cも低いことが分る。またオーステナイトと液体の平衡分配係数はフェライトと液体の平衡分配係数より小さいことを示している。Fredriksson<sup>6-25)</sup>は針状フェライトとオーステナイトの成長速度を計算している。組成を包晶点の左側に選び、いろいろな過冷度について計算した。フェライト初晶は過冷度が小さい時のみに生成した。オーステナイト初晶は準安定液相線の直下の温度に選んだ時に生成するが、フェライトの成長が速いのでそれが凝固過程の優先過程になってしまう。

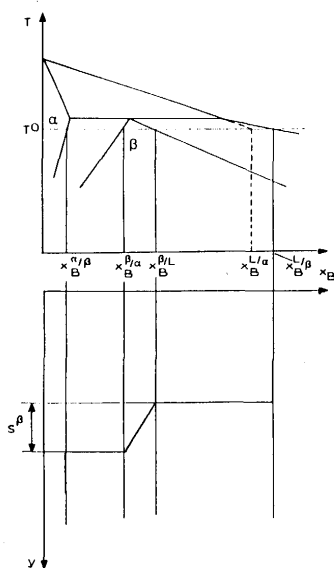


図6-22 包晶変態する間の元素の濃度分布

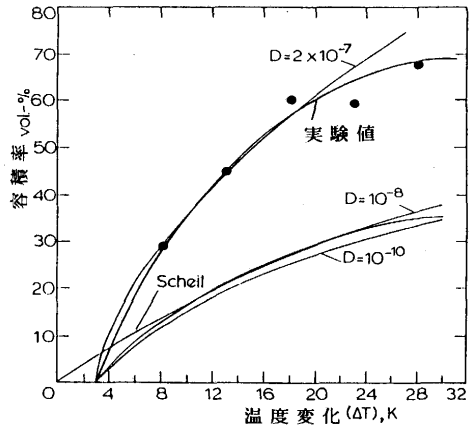


図6-23 Cu-Sn合金の包晶温度以下における温度の関数としての第2相の厚さ。V=100mm/min, 拡散の単位；cm<sup>2</sup>/s

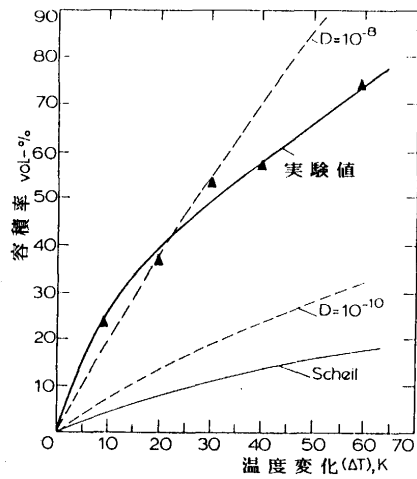


図6-24 Ag-Sn合金の包晶温度以下における温度の関数としての第2相の厚さ。V=1mm/min, 拡散の単位；cm<sup>2</sup>/s

しかし、一点鎖線で示される臨界線以下になるとオーステナイトの成長が速くなり、包晶温度以上であっても優先過程となってくる。これはオーステナイトの平衡分配係数がフェライトのそれより小さいためである。

6・2・4 多成分系の包晶変態

2以上の成分を含む合金は沢山利用されているにもかかわらず、その中に含まれる包晶凝固に関する知識は極めて少ない。Fredriksson<sup>6-28)</sup>はステンレス鋼について研究しCrが20%以上に増すと包晶反応は共晶反応に遷移し、Mo濃度の増加により共晶領域が拡大することを明らかにしている。

Fredriksson<sup>6-29)</sup>は高速度鋼のようなCの高い多元合金の包晶凝固を研究した。Cは侵入型で溶解しており、その拡散は非常に速い。置換型に溶解している他の元素は拡散速度が非常に小さい。その結果C以外の元素の移動が変態を決め、Cは平衡状態に分布するようになる。従って正常な包晶変態は起らない。写真6-4は高速度鋼(1.1%C, 3.9%Cr, 4.93%

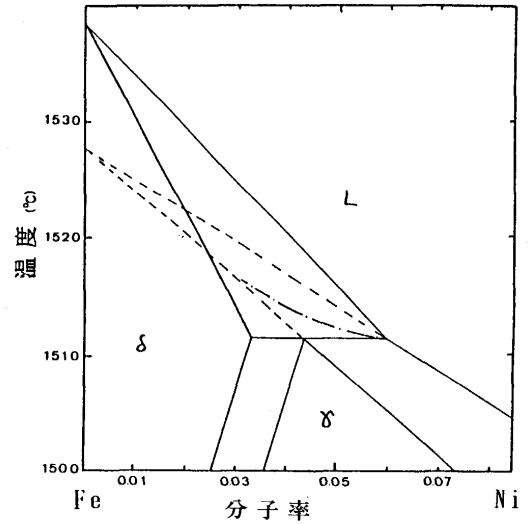


図6-25 Fe-Ni 2元合金の状態図。一点鎖線はフェライトとオーステナイトが同じ速度で成長する過冷度を示す。

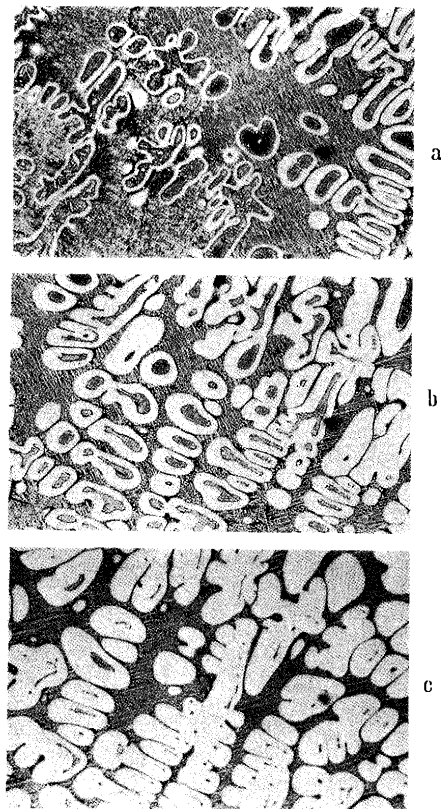


写真6-4 一方方向凝固した高速度鋼の包晶反応、(a)初期段階。暗灰部はオーステナイト、白色部はフェライト。(b)(a)の進行した包晶変態。(c)(a)と(b)の包晶変態。白色フェライト中央にある暗灰部は新しく生成した液体。×36

Mo, 6.27%W, 1.8%V)を0.054cm/minの速度で凝固した時のマイクロ組織で、非常に複雑な変態過程を示している。

記 号

(第6章)

- A; 常数
- B; 常数
- C; 濃度
- C'; 共晶線の長さ
- C<sub>0</sub>; 合金の初期濃度
- C\*; 固-液界面における濃度
- C<sub>e</sub>; 共晶濃度
- C<sub>∞</sub>; 界面から遠い位置の濃度
- D; 拡散係数
- J; 物質流束
- K; 曲率
- K<sub>c</sub>; 常数
- K<sub>r</sub>; 常数
- k<sub>0</sub>; 平衡分配係数
- L; 溶融潜熱
- P; Jackson-Hunt共晶成長モデルにおける級数
- P<sub>e</sub>; ペクレー数
- R; ガス常数
- S; 包晶変態の2次相の厚さ
- S\*; 包晶変態の2次相の限界厚さ
- T; 濃度
- T<sub>e</sub>; 共晶温度
- T\*; 固-液界面の温度
- T<sub>q</sub>; 測定できる温度
- T<sub>L</sub>; 液相線温度
- V; 成長速度
- V<sub>m</sub>; モル容積
  
- a; Gibbs-Thomsonの関係を表わす常数
- f; 共晶におけるα相の容積分率
- m; 液相線の勾配
- r; 界面の局部曲率
- $x_B^{\alpha/\alpha}$ ; α相と平衡する液中のB原子のモル分率
- $x_B^{\beta/\beta}$ ; β相と平衡する液中のB原子のモル分率
- $x_B^{\beta/L}$ ; 液体と平衡するβ相中のB原子のモル分率
- $x_B^{\alpha/\beta}$  } 図6-22に示す
- $x_B^{\beta/\alpha}$  }
- $x_B^{\beta/L}$  }
- $x_B^{\alpha/\alpha}$  }
- $x_B^{\beta/\beta}$  }
  
- ΔC; 共晶成長での溶質拡散に必要な濃度差
- ΔS<sub>f</sub>; 1モル当たりの溶融エントロピー
- ΔT; 過冷度
- ΔT<sub>c</sub>; 溶質拡散による過冷度
- ΔT<sub>r</sub>; 曲率による過冷度

- α; 無次元溶融エントロピー
- Γ; Gibbs-Thomson係数
- δ<sub>c</sub>; 溶質濃度境界層の厚さ
- θ; 角度
- λ; スペーシング
- σ; 固-液界面エネルギー
- Ω; 無次元溶質過飽和度

上付きと下付き

- A; 成分
- B; 成分
- L; 液体
- l; 液体あるいは液相線
- s; 固相あるいは固相線
- α; 相
- β; 相

文 献

(第6章)

- 6-1) F.R.Mollard and M.C.Flemings: Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), p.1534
- 6-2) L.M.Hogan, R.W.Kraft and F.D.Lemkey: Advances in Materials Research, ed. by H. Hermann
- 6-3) C.Zener: AIME Trans., **167** (1946), p.550
- 6-4) W.H.Brandt: J.Appl.Phys., **16** (1945), p.139: AIME Trans., **167** (1946), p.405
- 6-5) W.A.Tiller: Liquid Metals and Solidification, ASM, Cleveland, (1958), p.276
- 6-6) M.Hillert: Jernkontorets, **144** (1960), p.520
- 6-7) K.A.Jackson and J.D.Hunt: Trans. Met. Soc. AIME, **236** (1966), p.1129
- 6-8) W.Kurz and D.J.Fisher: Fundamentals of Solidification, (1989), p.93 [Trans Tech Publications]
- 6-9) V.Seetharaman and R.Trivedi: Metall. Trans. A, **19** (1988), p.2955
- 6-10) G.A.Chadwick: J. Inst. Metals, **92** (1963~1964), p.18
- 6-11) V.de L.Davies: J. Inst. Metals, **93** (1964~1965), p.10
- 6-12) D.J.Fisher and W.Kurz: Acta Metall., **28** (1980), p.777
- 6-13) H.Jones and W.Kurz: Z.Metallkde, **72** (1981), p.792
- 6-14) P.Magnin and W.Kurz: Acta Metall., **35** (1987), p.1119
- 6-15) H.Jones and W.Kurz: Metall. Trans. A, **11** (1980), p.1265
- 6-16) H.W.Kerr, J.Cisse and G.F.Bolling: Acta Metall., **22** (1974), p.677
- 6-17) H.Fredriksson and T.Nylén: Met. Sci., **22** (1982), p.283
- 6-18) G.Petzow and H.E.Exner: Radex Rundsch., **3/4** (1967), p.534
- 6-19) R.Trivedi: Acta Metall., **18** (1970), p.287
- 6-20) W.P.Bosze and R.Trivedi: Metall. Trans., **5** (1974), p.511
- 6-21) D.H.St. John and L.M.Hogan: Acta Metall., **25** (1977), p.77
- 6-22) D.H.St. John and L.M.Hogan: Acta Metall., **35** (1987), p.171
- 6-23) M.Hillert: Solidification and Casting of Metals, (1979), [The Metals Society, London]
- 6-24) Z.Scheil: Z. Metallkde, **34** (1942), p.70
- 6-25) H.Fredriksson: Scand. J. Metallurgy, **5** (1976), p.27
- 6-26) H.Fredriksson and J.Stjernedahl: Metal Science, **16** (1982), p.575
- 6-27) W.J.Boettinger: Metall. Trans., **5** (1974), p.2023
- 6-28) H.Fredriksson: Metall. Trans., **3** (1972), p.2989
- 6-29) H.Fredriksson: Metal. Science, **11A** (1976), p.77