一方向凝固した Ni-C 合金に現われる縞状組織*

松 本 昇** 三 沢 輝 起**

久 保 真 一*** 音 谷 登 平**

Noboru Matsumoto, Teruoki Misawa, Shin-ichi Kubo and Tohei Ototani: Periodic Structure in Unidirectionally Solidified Ni-C Ingot. When Ni-C melt containing a small amount of sulphur was unidirectionally solidified, layers with spheroidal graphite and with lamellar graphite appeared alternately, which were both parallel to the solid-liquid interface. The condition for the formation of this periodic structure was investigated.

Ni-C alloys 150 to 300 g in weight were melted in a graphite crucible, and sulphur of 0 to 300 ppm was added to melts. These melts were cast into the graphite tube mould whose bottom end was closed by a water-cooled copper chill plate and then solidified unidirectionally. Thermocouples were inserted into the mould for thermal analysis. The results were as follows; the ingot of 0 ppm S became a wholly spheroidal graphite zone, and that of 300 ppm S, an almost lamellar graphite zone except for the region near the chill plate. When S was 50~150 ppm, the ingot had a periodic structure and its rate of solidification was 0.03~0.05 cm/sec. The thicknesses of the lamellar and spheroidal layers in that structure were 1~3 mm and 10~2 mm, respectively, and the maximum number of the periods reached more than 10 in the 80 mm length ingot. The interface from the spheroidal to the lamellar layer was rather smooth, but the reverse was considerably rough and jaggy. There were many dendrites parallel to the growth direction in lamellar zones.

The mechanism of formation of this periodic structure could not be explained by the ordinary concept of solidification.

(Received March 8, 1968)

** 東北大学金属材料研究所(The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tōhoku University, Sendai)

*** 現在, 東洋工業株式会社(Now, Tōyō Kōgyō Co., Ltd., Hiroshima)

* 1966年10月本会尼崎大会に発表; Ni-C系の凝固に関する研究(第1報)

I. 緒 言

Ni-C 系には 0.5% C のニッケルマトリックスと黒鉛からなる共晶凝固点がある⁽¹⁾。このとき晶出する黒鉛の形態には、球状と片状の 2 種類があり、鑄鉄のそれに対応する。この類似性に加えて、Ni-C 系は特殊な条件下以外では炭化物を作らないため Fe-C 系の場合より凝固の過程が単純であるという理由から、この系の凝固は、いわゆる球状黒鉛鑄鉄の凝固機構の解明に対する格好なモデルと考えられ、その立場から数人の研究者により取上げられている^{(2)~(7)}。

著者らは少量の硫黄を含む Ni-C 溶湯を一方的に凝固させた実験を行なつたところ、黒鉛が球状に晶出した層と片状に晶出した層とが凝固面に平行に交互に現われる縞状のマクロ組織を持つインゴットが得られた。

この縞状組織の形成は、後述するごとく、単純な凝固過程を基礎にしては理解することが出来ず、過冷却、界面の性質や形状などの凝固の進行に関与する相の性質、および核発生、溶質の拡散、熱の移動などの速度過程が複雑に関連していると考えられる。逆に、この縞状構造が形成される機構を追求することは、実験的に困難な金属の凝固機構の解明に寄与出来ると考えた。

著者らはこの立場から Ni-C 溶湯の凝固に関する研究を続けているが、本論文では、この縞状組織のマクロ的および顕微鏡的な観察、およびそれが形成されるための二、三の条件について述べる。

II. 実 験

1. 材 料

実験溶湯の素材としては、まず電解ニッケル (99.98% Ni, 0.0003% S) と高純度黒鉛から 2% C のインゴット (20 kg) を作り、これを鍛造圧延して所定の大きさ (24 mm ϕ , 40~80 mm 長さ) のブロックに成形した同質の素材を用いた。一方硫黄の添加剤としては、結晶性硫黄 (試薬特級) と電解ニッケルから Ni-S 溶湯を作り、これを 8mm ϕ の金型に鑄造した母合金 (分析値: 5.14% S) を用いた。後述する凝固試料の硫黄濃度は、この母合金の添加量から計算した。

2. 装 置

用いた実験装置の主要部を Fig. 1 に示す。上部は溶解

炉、下部は一方向凝固の鑄型である。溶解炉は内径 25 mm, 厚さ 4 mm, 深さ 100 mm の黒鉛ルツボ、加熱用高

① Ni-C melt	② Graphite crucible
③ Alumina tube	④ H.F. induction coil
⑤ Graphite stopper	⑥ Sight hole
⑦ Oxide cover	⑧ Graphite cap
⑨ Graphite mould tube	⑩ Copper chill plate
⑪, ⑫ Cooling water inlet & outlet	
⑬ Asbestos thermal insulator	
⑭ Porous oxide tube	⑮ Pt-Pt/Rh thermocouples

Fig. 1 Apparatus for melting and uni-directional solidification

周波コイルおよび両者の中間にあつて断熱とコイル保護を目的とする磁製管からなる。溶湯を流し出すためにあけたルツボ底面の穴 (5.5 mm ϕ) は溶解中は黒鉛ストッパーで閉鎖した。ルツボには酸化防止および保温のため、黒鉛および磁製のキャップを用いた。溶湯の测温は、キャップにあけた 7 mm ϕ の覗穴より光高温計で行なつた。

鑄型部は、内径 23 mm, 厚さ 1 mm, 高さ 80 mm の黒鉛管およびその下端に密着させた水冷銅板からなる。この黒鉛管の外側にはアスベスト紙 (厚さ 1 mm) を数回巻き、さらに多孔質の磁製管をかぶせて、側方への熱流を防止した。ルツボと鑄型のこの配置は、溶解時に鑄型の上部が予熱されるので、一方向凝固に好都合であつた。

実験の後半で凝固速度測定のため、凝固時の熱分析を行なつたが、これは黒鉛管の下端より 10, 30 および 50 mm の位置に外径 0.8 mm, 内径 0.6 mm のアルミナ質絶縁管で被覆した Pt-Pt/Rh 熱電対 (0.25 mm ϕ) を水平に挿入し、これをパイロメーターおよび記録計に接続して、各位置における熱分析曲線を得た。

- (1) M. Hansen : *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed., McGraw-Hill Book Co., (1958), p. 374.
- (2) H. Morrogh and W. J. Williams : *J. Iron Steel Inst.*, **155** (1947), 321.
- (3) I. Ye. Bolotov : *Phys. Met. and Metallog.*, **11** (1961), 92, 98, 137.
- (4) 吉岡, 浜住 : *鑄物*, **34** (1962), 27.
- (5) K. D. Lakeland : *J. BCIRA*, **12** (1964), 634.
- (6) A. Hellawell and M. P. Wilkinson : *J. Iron Steel Inst.*, **203** (1965), 834.
- (7) R. J. Brigham, G. R. Purdy and J. S. Kirkaldy : *J. Phys. Chem. Solids Suppl.*, **1** (1967), 161.

3. 実験方法

溶湯素材としての Ni-C ブロックを黒鉛ルツボに装入し、鑄型、ストッパーなどの装置全体を組立てる。コイルに高周波を加えて材料を溶解し、所定の温度 ($1450^{\circ}\pm 20^{\circ}\text{C}$) に達したとき、所定量の Ni-S 母合金を溶湯に添加し、溶湯を均一にするために、約十分間この温度に保持した。その後、ストッパーを引き抜いて、溶湯を鑄型に流し込んだ。これらの期間中、水冷銅板には一定量 (100 cc/sec) の水を流しておき、試料を下方より一方向的に凝固させた。

得られた凝固試料を縦に二等分し、その切断面を研磨および腐食して、マクロおよび顕微鏡組織を観察した。

なお、硫黄の添加は、Ni-S 母合金を石英製の小型フォスライザーに装着し、溶湯の下部に押し込む方法をとった。

III. 実験結果

1. マクロおよび顕微鏡組織

まず本実験で得られた試料インゴットの縦断面に見られる代表的マクロ組織を Photo.1 に示す。この試料は 70 ppm の硫黄を添加したものであるが、写真の中央にある明部は晶出黒鉛の形態が球状をなし、暗部はそれが片状をなす領域である (以後両部をそれぞれ球状層、片状部などと呼ぶ)。試料の下面が冷却端であるから、凝固は下端から上方へと進行したはずである。凝固面に平行に球状層と片状層とが交互に繰返えて縞状を呈している。

〔またこの試料の球状部、片状部および両者の境界領域の

る。この写真の (b) からわかるごとく、二つの層の境界はかなり判然としている。

Photo.1 A typical periodic macrostructure appeared on the longitudinal section of Ni-C(sat.)-S (70 ppm) ingot solidified unidirectionally. Bright areas are spheroidal graphite zones, and remains are lamellar graphite zones

Photo.2 Microstructures of spheroidal (a), lamellar (c) zones, and boundary layer (b) ($\times 100 \times \frac{2}{3}$)

顕微鏡組織を Photo.2 に示す。文献に見られる黒鉛形態^{(2)~(7)}に対照すると、球状層の黒鉛は球状、片状層内のそれは粗大片状および過冷黒鉛と呼ばれているものであ

2. 硫黄濃度および溶湯量の縞状組織におよぼす影響

鑄鉄の場合、その黒鉛形態は硫黄濃度によつて大きく左

右されるという多くの研究があり⁽⁸⁾⁽⁹⁾, Ni-C 系でも類似の結果が報告されている⁽²⁾⁽³⁾. またこれらの黒鉛形態は凝固時の冷却速度にも関連するとされている⁽³⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾. さらに, 本実験の試料で水冷板に接している部分は, 後述するごとく常に球状層であつた. これらのことから, 硫黄濃度および冷却速度が縞状組織にどのように影響するかを検討した. 前者に関しては溶湯への硫黄添加量を変え, 後者については, 鋳型の状態を一定にし, 注湯量を変化させて行なつた.

Photo. 3は硫黄濃度がそれぞれ 0, 50, 100, 150 および 300 ppm になるように Ni-S 母合金を添加した 150, 200 および 300 g の溶湯から得たインゴットの縦断面のマクロ組織である.

これらのマクロ組織は, 概していえば, 冷却速度(注湯量)よりも硫黄濃度によつて大きく変化した. すなわち Ni-S 合金を添加しない場合($S=0$ ppm)は, いずれの試料も全面にわたり球状黒鉛を晶出した. ただし外気に直接ふれるインゴットの上端部および後述する熱電対挿入試料では, その周辺部で黒鉛は片状になつた.

$S=50\sim150$ ppm の場合に縞状組織が発達し, 縞の数が最も多い場合(Photo.3-i)では, 50 mm の長さの間に, 11 回もの周期が繰返えされている.

$S=300$ ppm では, 縞状組織はかなり崩れており, さらに硫黄添加量を増加させると, 下端部の数 mm を

除いて, ほぼ全面にわたつて, 片状黒鉛組織となつた. なお縞状組織を最も発達させる硫黄濃度は冷却速度が小さい

Photo. 3 Macrostructures of longitudinal section of ingots with various sulphur content and weight. Bright areas in the central portion of each ingot are the spheroidal graphite zones, and remains are lamellar graphite zones (etched with nitric acid)

(8) H. Morrogh and W.J. Williams : J. Iron Steel Inst., **158** (1948), 306.

(9) 日本金属学会編 : 球状黒鉛鋳鉄の理論と実際, 丸善, (1966).

ほど少なくなる傾向がうかがわれる.

3. 熱分析

すでに述べたごとく, 冷却条件は黒鉛形態を左右する重

要な因子と考えられるので、縞状組織の生成にも大きな影響をおよぼすことが予想される。それゆえ、本実験におけ

れの平均の凝固速度 R を計算すると **Table 1** となつた。区間(I)における R は(II), (III)における R より2倍近

Fig.2 Several curves of thermal analysis. Full, dashed, and dotted lines are obtained from the thermocouples (i), (ii), and (iii) respectively (see Fig.1)

る冷却および凝固過程がどのようになっているかを見るために、鋳型内の三つの位置にあらかじめ熱電対を挿入し (Fig.1 参照; 冷却面から 10, 30 および 50 mm の距離にあり、それぞれ (i), (ii), (iii) とする), 熱分析を行なった。

その数例を **Fig.2** に示す。(i) の冷却曲線には折点があり、(ii) および (iii) のそれには停点があらわれた。前者では、折点において、また後者では停点の終了時に固液界面がそ

Photo.4 Macrostructures of ingots with thermocouples; illustrating irregularity of periodic structure around the thermocouples
(a) 100 ppm S, 200 g; (b) 50 ppm S, 300 g
(c) 100 ppm S, 300 g

く大であつたが、(II) と (III) における R は前者がやや大といえる程度であつた。熱電対を挿入した試料のマクロ組織の数例を **Photo.4** に示すが、熱電対の周囲で縞状構造がくずれていた。それゆえこの冷却曲線は縞状組織の出来る場合のそれを厳密には表わさないかもしれないが、おおよその冷却過程を示していると考えられよう。すなわち、本実験で縞状組織が形成される凝固速度は 15~30 mm/min 程度である。

またこの熱分析曲線に現われた折点および停点の温度は $1335 \pm 5^\circ\text{C}$ であつたが、これは文献にみられる共晶温度 (平均 $1318^\circ\text{C}^{(1)}$) よりも十数度高い。

4. 縞状組織の特徴

試料縦断面における縞模様を観察すると、このマクロ組織にはつぎのような共通点あるいは特徴が見出される。ま

Table 1 Rate of solidification at each section* in ingot (mm/min)

Ingot weight		150 g			200 g			300 g			Average		
Section*		I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
S-content (ppm)	0	60.0	37.5	—	42.8	21.8	15.8	50.0	26.1	14.6	50.9	28.5	15.2
	50	50.0	23.5	—	54.6	27.9	21.8	38.7	21.2	15.8	47.8	24.2	18.8
	150	35.3	20.7	—	40.0	21.1	19.4	23.5	18.8	15.6	34.6	20.2	17.5
	300	42.8	27.3	—	30.0	18.5	19.4	35.3	21.8	17.9	36.0	22.5	18.7
Average		47.0	27.0	—	41.9	22.3	19.1	38.1	22.0	16.0	—	—	—

* Sections I, II and III are intervals between chill face-thermocouple (i), th. (i) -th. (ii), and th. (ii) -th. (iii) in ingots respectively (See Fig.1)

の位置を通過したとみなして、三つの区間 (冷却面~(i), (I); (i)~(ii), (II); (ii)~(iii), (III)) におけるそれぞ

れ凝固速度が最も大であるところの試料の最下部はすべて球状黒鉛層である。つぎに凝固の進行順にみて、球状層か

ら片状層に移る境界は比較的平滑な曲面であるが、逆に片状から球状になる境界面にはかなりの凹凸がみられる。片

面からの距離である。ところで Ni-C 溶液中の S の拡散係数の測定値は報告されていないが、液体金属中の普通の値から $D \approx 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ とすることが出来、本実験の代表的 R は 0.05 cm/sec であるから、いわゆる特性距離 D/R は 0.02 mm となる。縞状組織がこの濃縮層と関係して形成されるならば、縞の厚さはこの D/R と同程度になるはずである。これは実験結果と一致せず、このような考え方のみでは満足な説明が出来ないことを示す。

またこの式により固液界面に接する融液中の硫黄濃度 $C_L(x=0)$ を求めるためには、 k の値が必要であるが、固体 Ni 中の S 溶解度の知識が不十分なため、これを詳しく見積ることが出来ない。Tiller は Fe-S 系における k として、 0.002 を用いているが⁽¹¹⁾、Ni

Photo.5 Dendrite appeared in a lamellar graphite zone (etched with conc. HNO_3)

状層の厚さは $1 \sim 3 \text{ mm}$ で比較的一定であるが、球状層の厚さは試料によりかなり大きく変動し、片状層のそれと同程度のものから 10 mm 以上にも達している。一周期の厚さ、とくにそのうちの球状層の厚さは、縞状組織の出来る範囲で硫黄濃度と逆になっている (Photo.3, c-d-e, g-h-i, m-n)。また片状層内には Photo.5 に見られるごとく、多数のデンドライトが成長している。

IV. 考 察

以上の実験により、 $50 \sim 150 \text{ ppm}$ の硫黄を含む炭素飽和のニッケル溶湯を $15 \sim 30 \text{ mm/min}$ 程度の速度で一方向凝固させたインゴットには、球状層と片状層からなる特徴的な縞状マクロ組織が出来ることが判明した。この縞状組織の成因は、結論的には不明であるが、いくつかの否定的および肯定的な可能性を指摘することは出来る。

S 濃度が低いとき、黒鉛はインゴット全体で球状になり、高いとき全体が片状になることおよび他の研究結果⁽³⁾から、黒鉛の二つの形態を晶出させる S 濃度には、ある臨界値があると考えられる。球状黒鉛を晶出させる最大値を C_1 、片状に対する最小値を C_2 とする。まず $C_1 < C_2$ であつて、両者の中間で縞状組織になつたと仮定しよう。この場合、凝固の進行にともなう界面前方での硫黄の濃縮が第一に取上げられるべきである。定常凝固におけるこの濃縮による界面前方の融液中での溶質 (ここでは S) 濃度 C_L の分布は Tiller らにより次式で与えられている⁽¹⁰⁾。

$$C_L = C_0 \left\{ 1 + \frac{1-k}{k} \exp\left(-\frac{R}{D} x\right) \right\} \quad (1)$$

ここで、 C_0 初期濃度、 k 分配係数、 D 拡散係数および x 界

の場合も状態図から考えて、同様に小さいと予想される。 $C_L(x=0) = C_0/k$ 、 $C_0 \approx 0.01\%$ であるから、 k を 0.01 および 0.001 とすれば $C_L(x=0)$ はそれぞれ 1 および 10% となる。このような濃度は、もはや稀薄であるとみなしうる範囲ではない。すなわち添加量こそ少ないが、進行中の界面に接する融液中の S 濃度は相当高く、S は微量不純物として作用するというよりも、むしろ Ni-C-S 三元液体から Ni マトリックスと黒鉛が晶出すると考えねばならず、黒鉛形態の相違は S の添加レベルにおける差ではなく、この濃縮された状態における差で変化するのかもしれない。これに対する検証は本研究の実験範囲よりもはるかに高い S 濃度の溶湯から黒鉛を晶出させる実験を必要とする。

さらに (1) 式は定常凝固に対する式であり、周期性を予想させる因子はない。それゆえ、この濃縮と縞状組織が結びつくためには、 k 、 R および D の一つ以上が何らかの原因で周期的に変化しなければならない。著者らは放射性同位元素 ^{35}S を用いて両層における S の分布状態を調べたが⁽¹²⁾、その結果、両層における平均の硫黄濃度は同一であつた。すなわち k はほぼ一定とみなされた。

Bolotov⁽³⁾ は炉冷凝固した Ni-C インゴットに現われた数個の縞模様に対して、過冷却の周期的変化による説明を試みたが、本研究の熱分析曲線によると、硫黄の有無により、停点の終点の様相が異なるのみで、過冷却の周期性を暗示する変化はなかつた。

二つの層の境界はかなり判然としているが、これは、

融液 $\rightarrow$ Ni-matrix + 球状黒鉛

(11) W.A.Tiller : *Liquid Metals and Solidification*, A.S.M., Cleveland, (1958), p.276.

(12) 松本, 三沢, 音谷, 久保 : 1967 年 10 月本会札幌大会に発表; 本誌投稿予定。

(10) W.A.Tiller et al : *Acta Met.*, 1 (1953), 428.

融液→Ni-matrix+片状黒鉛

という二つの過程はある種の連鎖反応ではなからうかという暗示を与える。この節のはじめにのべた C_1 と C_2 の関係が $C_1 > C_2$ であれば、縞状組織とこの連鎖反応は比較的容易に関係づけられようように見える。もちろんこの場合、各層を周期的に誘発する何らかの原因を証明しなければならない。

一方向的な過程の結果、周期的ないし断続的な組織が形成される現象として、Liesegang ring が古くから知られており、また近年 Bogdandy らの溶鉄の Al 脱酸⁽¹³⁾、後藤らの固体 Ni 中 Si の内部酸化⁽¹⁴⁾、および生井らによる 鋳鉄の帯溶融の実験⁽¹⁵⁾にも報告されている。それぞれの成因は、最後の一つを除き、核発生の立場から説明されている。本研究の縞状組織の成因においても、核発生の問題は当然関与しているに違いないが、詳細は不明である。

いずれにしてもインゴットのほぼ全体で縞状組織が形成されることは、Ni-C 系の凝固という相変化の機構と密接に関連すると考えられるので、研究を継続中である。

(13) L.V. Bogdandy, W. Meyer and I.N. Stranski : Arch. Eisenhüt., **32** (1961), 451.

(14) 後藤, 幸田 : 本誌, **31** (1967), 1336.

(15) 生井, 菊地 : 鋳物, **39** (1967), 3.

V. 総 括

少量の硫黄を含む Ni-C 溶湯を一方凝固させたインゴットの縦断面に、凝固面に平行な球状および片状黒鉛を含む層が交互に現われる縞状マクロ組織が出来たので、その生成条件を調べた。

黒鉛ルツボで 150~300 g の Ni-C (sat.) 溶湯を作り、0~300 ppm の S を添加し、下端を水冷銅板で閉じた黒鉛鋳型に注湯し、一方凝固させた。鋳型には熱電対を入れ、熱分析を行なった。この結果、0 ppmS の場合全面球状、300 ppmS ではほぼ全面が片状となつた。50~150 ppmS で縞状組織が生成し、このときの凝固速度は 1.5~3 cm/min であつた。片状層の厚さは 1~3 mm、球状層の厚さは 10~2 mm であり、長さ 8 cm のインゴットで、これらが最大 10 周期以上も繰返えされた。凝固順で球状層→片状層の境界面は比較的平滑であるが、逆の場合にはかなりの凹凸があつた。片状層内には凝固方向にならんだ多数のデンドライトがみられた。

この縞状構造の生成機構は、通常の凝固の考え方では理解しにくい。