各種噴霧法による Zn-Al 合金粉の凝固組織

原田 幸明^{☆1}, 皆川 和己^{☆1}
千葉 健一^{☆2}, Johan de Bie^{☆3}

^{☆1} 金属材料技術研究所, 〒153 目黒区中目黒2-3-12.

^{☆2} 芝浦工業大学大学院, 〒108 港区芝浦3-9-14.

^{☆3} デルフト工科大学材料学科, オランダ王国デルフト市ロッテルダムスパーヒ137.

Solidified Microstructure of Zn-Al Alloy Powders Produced
by Various Atomization Methods

Kohmei Halada^{☆1}, Kazumi Minagawa^{☆1}
Kennichi Chiba^{☆2} and Johan de Bie^{☆3}

^{☆1} National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153.

^{☆2} Shibaura Institute of Technology, 3-9-14 Shibaura Minato-ku, Tokyo 108.

^{☆3} Delft University of Technology, Rotterdamseweg 137, AL2628 Delft, The Netherlands.

Received July 29, 1993

Zn-22%Al alloy was atomized by the method of gas atomization, water atomization and centrifugal atomization with various atomizing conditions; to compare the solidified microstructure of obtained powders. Centrifugally atomized powder, gas-atomized powder and water-atomized coarse spherical powder had equiaxed dendrite structure. While the secondary dendrite arm spacings depended on the size of the powder particle, they had no dependence on the kind of atomizing method nor on the conditions, i.e. atomizing temperature and cooling gas. This suggests that the depth of undercooling is more important than the heat loss into atmosphere to determine the solidified structure. Water atomized finer or irregular powder did not have clear structure. This suggests that more rapid solidification occurred in water atomization.

I 緒言

アトマイズ法のように熔融金属を噴霧微粒化した状態で凝固させると、比表面積の増加による表面からの熱放出能の増大と共に一種の微小体積の無容器凝固が進行し、大過冷却凝固や急速凝固などにより通常の鑄造法によるものと異なった組織を持った粉末を得られることが期待される。著者らは別報¹⁾で遠心噴霧法により製造した種々の合金粉末の凝固組織を調べ、遠心噴霧粉の凝固は表面から内部へと進行するのではなく粒子内の核から等軸的に成長していることを報告し、大きな過冷却による凝固が起こっていることを指摘し

た。もし大過冷却による凝固が支配的なならば、噴霧の方式や条件による凝固組織の依存性は小さいことが予測される。本研究では遠心噴霧粉の中でも典型的なデンドライトを呈したZn-22%Al合金を対象に、噴霧雰囲気や注湯温度等の冷却因子を変えて遠心噴霧を行うとともに、ガス噴霧、高圧水噴霧の異なる噴霧方法を用い、噴霧方式の違いによる凝固組織への影響を調べた。

II 実験方法

Zn-22%Alはあらかじめ高周波溶解で組成を調整したものをカーボンルツボ中で溶解して噴霧した。遠心噴

Photo.1 Shape of centrifugally atomized powders

霧の場合は、ガス加圧方式で注湯した溶湯を30mmφの円盤状回転盤を用い30000rpmの回転速度で噴霧したが、その際、注湯温度を550°C、700°C、900°Cと変え、また噴霧雰囲気はArおよびHeの両者を試みた。また、同一の合金をガス噴霧および高圧水噴霧で噴霧した。噴霧温度は共に850°Cであり、ガス噴霧のガスはN₂+Ar、ノズル角度は40°、圧力は0.8MPa、水噴霧のノズル角度は30°、水圧は68MPaとした。こうして得られた粉末は樹脂に埋め込みその断面組織から二次デンドライトアームスペーシングを得て、これらを比較した。

III 実験結果

Photo.1 は遠心噴霧の各噴霧条件で得られた粉末の形状である。Ar雰囲気中で高い注湯温度の場合は粉末粒子はほぼ球形であるが、注湯温度が550°Cと融点直上の場合には回転盤から離脱直後に凝固したとみられる尾をひいた形状をしており、また、冷却能の高いHe中で噴霧した場合には細長い紡錘状の粉末粒子が数多く認められる。これは、雰囲気中の化学的影響はほとんどなく表面張力などは変化しないと考えられるから、これらの噴霧条件で粒子が球形になる以前に凝固が終了したことを意味しており、雰囲気の違いや注湯温度の違いなどが回転盤を離脱してから凝固が終了するまでの全時間には影響していることを示している。

Photo.2 Surface and microstructure of atomized powders

C.A.:centrifugal atomization, G.A.:gas atomization, W.A.:water atomization

Photo. 2 は粉末粒子の外形と断面組織である。遠心噴霧粉およびガス噴霧粉はデンドライトであったが、水噴霧粉では粒径が大きいかつ丸みを持った形状のものがデンドライトであり、微細な粒子および粗大でも不規則な形状の粒子からは顕著な凝固組織を観察することはできなかった。また、不規則形状粒子の一部にはPhoto. 2, h)のように斑状の組織を示すものも小数ではあるが存在した。

デンドライトを呈した遠心噴霧、ガス噴霧および一部の水噴霧粉末の二次デンドライトアームスペーシング(SDAS)と粉末粒径の関係をFig. 1に示した。図中の直線は、直径D[m]の球状の融滴が周囲の雰囲気中に熱を奪われる速度から算出した凝固時間 ν [s]に中田らによるZn-22%AlのSDASと凝固時間の関係式²⁾

$$SDAS = 9.5 \times 10^{-6} \nu^{0.26} \quad [\mu\text{m}] \quad (1)$$

を適用して求めた粉末粒径とSDASの関係の予測式²⁾である。凝固時間の計算にはArおよびHeについては流体中の球体からの熱移動に関するRanz-Marshallの式³⁾から算出された熱伝達係数 h [W/m²/deg]を用いて球体の場合のNewton冷却の式

$$\frac{4}{3} \left(\frac{D}{2} \right)^3 \rho L = 4\pi \left(\frac{D}{2} \right)^2 h (T_m - T_a) \nu \quad (2)$$

による熱流出速度を求めた。なお、 T_m は凝固点、 T_a は

雰囲気温度であり、また、融滴の密度($\rho = 6.1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$)、凝固潜熱($L = 1.7 \times 10^5 \text{ J/kg}$)はZnとAlの値から比例則によって算定した。また、水については、単位面積当りの熱移送量 Q [W/m²]が温度によって核沸騰、遷移沸騰、膜沸騰と異なることが知られており⁴⁾、ここではZn-22Alの凝固点に近かつ最も熱移送の激しい核沸騰領域の Q の値($1.0 \times 10^6 \text{ W/m}^2$)を採用し、(2)式の $h(T_m - T_a)$ の部分にそれを代入して計算した。

図から明らかなように、噴霧方法、噴霧条件を問わず、粉末粒径に対して全て同じような傾向でプロットされている。遠心噴霧の場合だけとってみても、注湯温度および噴霧雰囲気に対して有意な依存性を認めることはできない。特に噴霧雰囲気はArとHeでは冷却能が一桁も違うにも係わらず、粒径とSDASの関係がほぼ同様になっていることは注目に値する。また、ガス噴霧では分裂粒子と噴霧ガスの相対速度が大きく、Ranz-Marshall式の数値項が加わって冷却効率は増大することが考えられたが、ここでもその有意な効果はSDASには与えられていなかった。さらに、水噴霧の場合には粒子からの熱移送形態が異なるため遠心噴霧やガス噴霧とは異なった結果が期待されたが、デンドライト組織を有している限り、やはりSDASの粒度依存性は他と同一のグループに含まれていた。

Fig. 1 Relation between secondary dendrite arm spacing (SDAS) and particle size

Lines are calculated by using Ranz-Marshall's equation. SDAS had no dependence on atomizing temperature nor atomizing method.

Fig. 2 Relationship of solidification structures as functions of temperature gradient and growth rate

IV 考察

まず、一般的な凝固組織と冷却条件の関係を整理しておく。Fig. 2はFlemingら⁵⁾の分類をもとに典型的な凝固組織と温度勾配 G 及び凝固速度 R の関係を示したものである。 G が正、すなわち液相側の温度が高く熱が固相側に逃げていく場合には $G \propto R$ と $G \propto R^{0.5}$ でそれぞれ平面状／セルおよびセル／デンドライトの遷移が起こり、また $G \cdot R$ は熱移動速度すなわち冷却速度に等しいので急速冷却の場合には図中の右上の矢印の方向に進みセル状の凝固組織をとるとされている。しかし、過冷却下での凝固のように液相側の温度が固相より低く液相に熱が散逸していく場合にもデンドライトもしくはその枝がリカレンスで丸まった球状化したデンドライトが生じる。遠心噴霧のように比較的静的に微小融滴を無接触で凝固させた場合には、この過冷却凝固が起きると考えられるから、図の上部の分類は適用できず、微粒やHe雰囲気などの急冷条件でもセル状凝固ではなくデンドライトになることはうなずける。

さらに、過冷却がある程度進んだ場合の凝固について考察してみる。Fig. 3は無次元化した温度 θ を横軸にまた、無次元化したエンタルピー ϕ を縦軸にとった温度-エンタルピー線図である。図中で上の線が液相、下の線が固相のエンタルピーを示している。等温凝固

の場合はAのような経路をとるが、凝固開始温度が融点より下となり過冷却を受けてリカレンスを起こしながら凝固していく場合は、B、C、Dのように凝固条件に応じて図中で細線で示したような経路で固相のエンタルピーに達し凝固を終了する。

この過程の数学モデルについてはLeviら⁶⁻⁸⁾が詳細な計算を行っているが、ここでは定性的な議論のための簡略化した計算方法を示す。まず、直径 r_0 の粒子の中から単位面積を断面とする筒上の領域をとり、その中の直径方向だけでの凝固界面の成長を考えることにする。その中では液相、固相ともに温度が等しいと仮定し、また凝固進行度を z ($0 \leq z \leq 1$) とすると、微小時間 dt の間に dz 凝固が進んだ場合の温度の変化 dT とエンタルピー変化 dH は、

$$r_0 \rho C dT = \rho L r_0 dz - h(T - T_a) dt \quad (3)$$

$$dH = L(1-z) + c(T - T_m) \quad (4)$$

の関係で与えられる。なお、 C は比熱[J/kg/K]であり、固・液相の差は無視している。ここで $r_0 dz$ は凝固の進行速度 R であり、過冷却下では a を物質に依存した定数として $R = a(\Delta T)^2$ の関係が知られ、 ΔT は $T_m - T$ であるから、これらを無次元化して整理すると、

$$d\theta = \{A\theta^2 - (\theta/St_e) - 1\} d\tau \quad (5)$$

$$dz = A\theta^2 d\tau \quad (6)$$

$$\phi = 1 + \theta - z \quad (7)$$

Fig. 3 Temperature - enthalpy diagram

A: smaller undercooling ; $\Delta T = 0.1$

B: lower cooling rate ; $(a/h) = 10^{-8}$, $\Delta T = 0.5$

C: higher cooling rate ; $(a/h) = 10^{-9}$, $\Delta T = 0.5$

D: larger undercooling ; $\Delta T = 0.9$

Fig. 4 Temperature change as a function of time.

となる。なお、 $Ste = (T_m - T_a)C/L$ 、 $\tau = h \cdot Ste \cdot t / \rho \cdot C \cdot r_0$ 、 $\theta = (T - T_m)C/L$ 、 $\phi = (H - H_{ms})/L$ で、 A は $(a/h) (\rho L^2 / C \cdot Ste)$ となる定数である。

このようにして、得られたものの一例がB, C, Dである。Zn-22Alの a の値は知られていないがここでは一定値であるのでBとCの場合は熱伝達係数 h の違いとなり、図中の10倍の違いはArとHeの違いとほぼ同じである。この図から明らかなように熱伝達係数の違いによるBとCの相違は少なく、むしろDのように過冷却の大きさの違いが凝固の経路を決める大きな原因であることが解る。

これを時間との関係で見たものが Fig. 4であり、BとCの場合の温度変化を示している。ここで、凝固の終了までにかかる全時間はBおよびDと h の違いで大きく異なっているが、その多くは凝固開始点までの冷却時間の相違(AとC)であり、実際の凝固時間(ABとCD)にはあまり大きな違いがないことが解る。

このように大きな過冷却が起きた場合は周囲の雰囲気などによる熱伝達能にはあまり影響されない短時間で凝固が起こり、組織もその凝固経路に対応したものになる。その際、注湯温度、冷却雰囲気などの相違は凝固開始点に達する時間を変化させ、それがPhoto. 1に示したように、もっぱら球状化など粉末の形状に影響を与えているものと考えられる。また、Fig. 2でSDASは粉末粒径に対する依存性を示しているが、約20 μm 以上では傾斜がほぼ3となり粉末粒子の体積に比例していることを意味しており、過冷却の大きさを決めているのは粉末粒子中の凝固核の発生頻度であることを示唆している。

水アトマイズの場合もデンドライトを生じた比較的大きな球状に近い粉末もガスアトマイズや遠心噴霧と同様の冷却履歴を経ていると考えられる。他方で、一部の粉末にみられた特異な斑状の組織については、過冷却後のリカレンスが大きく、その段階で低融点組成の部分が再液相化して生じたものと考えられ比較的小さい過冷却の浅い段階で断熱的な凝固が開始したものと考えられる。このことは、これらの粒子形状が不規則で球状化に到る以前の分裂後の時間経過の短い段階での凝固という点でもうなづける。また、不規則形状粒子の大部分と微細な粒子では明確な凝固組織を示しておらず、これは溶液内での原子の拡散速度より急速に凝固が進行していることを意味している。このような粉末粒子で大きな過冷却が進んでいないのは、水ジェットの影響や水蒸気膜の存在が凝固の核発生を促しているからではないかと推測される。

ところで、このような組織を得るには急速な熱の流出が必要であるが、Fig. 2に示したように、水中での冷却は粒子径が小さいほど効果が小さくなり、この結果と矛盾することとなる。ここではそれに対する一つの可能性として、水中ではなく水から出た段階で急速に熱が奪われるという考え方を提示しておく。すなわち、水の蒸発潜熱は $2.26 \times 10^3 \text{ J/kg}$ であるから、Zn-22Alの凝固潜熱に匹敵するには、融滴の約3.6%の水が蒸発すればよく、それは粒径のたかだか6%の厚みで粒子の表面を覆っている水膜が蒸発することによって可能な量である。水ジェットからこの程度の厚みの水膜を付着させて気流中に飛び出した粒子の表面から気流中への急速な水の蒸発による急速な冷却が考えられる。このことは、水ジェットは周囲の気体を巻き込んでおり、衝突域を過ぎた水ジェットは水と気体の混在した二相流状態になっていると推定されることからもうなづける。この点については、さらに検討が必要だが、少なくとも粉末の凝固組織に関しては、デンドライトを生じない場合でも、従来の雰囲気による冷却速度の考え方とは異なったモデルで考える必要があると言えよう。

V 結 論

遠心噴霧、ガスアトマイズ、水アトマイズの3種類の異なった方法でZn-22Al粉末を製造しその凝固組織を調べた結果、遠心噴霧とガスアトマイズによって得られた粉末では、凝固組織は噴霧条件や冷却条件に依存せず粉末粒径にのみ依存した等軸のデンドライト組織が得られた。それらは、孤立微小融滴の無接触凝固

による大過冷却凝固によるものであり、その二次デンドライトアームスパーシングは注湯条件や冷却条件よりも過冷却の大きさに依存すると考えられる。

一方で、水アトマイズの場合、同様の凝固経路を経たと見なされるデンドライトを有する粒子も一部には存在したが、大部分は明確な凝固組織を示さず、極めて急速な速度で熱が奪われている可能性が明らかになった。なお、その場合も冷却速度は水中での高温物体の冷却速度で予測されるものよりもはるかに大きく、融滴周囲の水膜の挙動などを考慮した新たなモデルを検討していく必要があろう。

文 献

- 1) 原田幸明, 菅広雄, 皆川和己: 粉体および粉末冶金, **40**(1993)掲載予定
- 2) 林清讃, 中田毅, 林徹男: 鋳物, **46**(1974)1041.
- 3) R. B. Bird: "Transport Phenomena", John Wiley & Sons (1960)
- 4) 渡部, 矢田, 南山, 日本機械学会誌, **81**(1978)1182.
- 5) M. C. Flemings, "Solidification Processing", McGraw-Hill Co. (1974)
- 6) C. G. Levi & R. Mehrabian, Met. Trans., **11B**(1980)21.
- 7) C. G. Levi & R. Mehrabian, Met. Trans., **13A**(1982)221.
- 8) C. G. Levi, Met. Trans., **19A**(1988)687.