凝固遷移層とデンドライト形態

高 橋 忠 義*

は じ め に

合金あるいは一般的純度の金属が凝固する場合には温度降下と共に液相状態から結晶を晶出し、それらが成長して完全固相状態へと移行する。

鋳型内凝固で凝固進行が冷却面よりマクロ的に平滑な界面として進むならば、凝固現象の取り扱い是非常に単純になるが、実際凝固現象では液相状態から完全固相状態へと遷移する場合に、液相中に固相が分散した状態で進行する場合と、固相と液相の割合をある領域の中で連続的に変化する状態で進む場合とがある。

また液相から結晶が晶出する場合にその成長形態はあたかも樹木が地上でその自然環境に最も適した形態をとるのと同じように、液相中に発達する。いわゆるデンドライト形態になる場合が多いので、それらによって構成され、遷移する凝固過程の状態は複雑であり、その把握は一般に困難となる。

しかしこのデンドライトで構成される凝固遷移層の生成形態は結果として金属材料の良否を決定するから、その生成形態におよぼす凝固条件因子の役割を明確にすることは重要なことである。

凝固遷移層とは

これまで凝固遷移層に対応する表現として

* 北海道大学教授；工学部金属工学科
The Solidifying Zone and Dendrite Morphology; Tadayoshi Takahashi (Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)
1977年9月19日受理

mushy zone, pasty zone, あるいは liquid-solid zone などがある。この層は液相が凝固するための遷移領域であり、結晶の発達形態より2つに大別される。1つはその領域が液相領域に前進すると共に、その幅およびそれを構成するデンドライトの形状および溶質分布等はその領域内で連続的に変化する場合であり、柱状晶あるいは分岐柱状晶領域の発達過程がこれにあたる。他方、独立した結晶が分散して存在する発達形態があり、それが等軸晶領域である。また鋳塊上部および側部より落下する結晶によってつくられる自由晶領域もあり、鋼塊の沈澱晶領域あるいは粘稠層と呼ばれるものもこれにあたる。

本質的に何故このような遷移層が生ずるかは図1の図式的説明で理解することができる。

模式的2元平衡状態図の上部に距離の要素を加味する。いま平均溶質濃度 C_L の溶湯が凝固するとき、その凝固前進域の温度分布は凝固初期と後期とでは大きく変化するが、一般的には G_A のようになると仮定できる。凝固は基本的にはこの温度分布にしたがって結晶生成し、凝固を完了する。いまその濃度からきまる凝固開始温度は T_L であり、凝固終了温度は T_S である。これらの温度が鋳塊の温度分布上の温度と合致するところが1と2の位置であり、その幅を Z で示すと、この範囲にあるものは液相と固相とが共存する領域となる。したがって凝固初期のように鋳型の冷却効果を強く受ける場合には G_A は急となり、 Z は狭くなるが、凝固の進行と共に鋳型の昇温、溶湯の温度低下、および鋳型と鋳塊表面の間にできる空隙 (air gap) 等によってしだいに G_A はゆるやかとなり、 Z 領域は拡大される。この Z 領域における

図1 模式的2元平衡状態図による温度分布と凝固遷移層の幅との関係。

G_A : 鋳塊の凝固前進域の実際の温度分布

G_X : 凝固前進面が平面となる場合の仮定的温度分布

Z : 凝固遷移層の幅

T_L : 初晶晶出温度

T_S : 凝固終了温度

C_{L0} : 平均溶質濃度

L : 液相線

S : 固相線

液体と固体との共存関係を図1の上部に示した。黒くぬりつぶした領域は固相である。

もし凝固遷移層をもたない平滑界面の凝固進行を考えるならば、図中の破線で示したような温度分布をとらなければならない。すなわち T_L から T_S までの温度落差が界面で必要となる。これは厳密にいかに制御した凝固手法をとっても合金凝固では熱伝導性の見地からは不可能なこととなる。ただし Z の幅が非常にせまい場合には解析の目的によっては平滑面と見なす仮定もあり得るであろう。

凝固遷移層

構成

筆者らは凝固遷移層内の溶質移動に関する観察

をもとにして次のように分類している⁽¹⁾。

全遷移層 Z はこれを p (高固相率側) および q (低固相率側) なる2層に分ける。 p 層は固相中に液相が分散した状態にあり、そのために液相中の溶質は固相に妨げられて層外への移動、とくに母溶湯の流動による洗浄作用は阻止される範囲のものとなる。 q 層は液相中に固相が分散した状態にあって、液相中の溶質は層外の母液に向ってある程度移動することができるとともに、液相自身の流動も可能な領域である。 q 層はさらに q_1 (p 層側) と q_2 (液相側) に分けられる。 q_1 層の固相は樹枝状、または網目状を形成し、液相はその間隙を流動することができるものであり、 q_2 層は液相中に遊離の固体片を含むもので、いわゆる *pasty zone* に属し、固液両相はいづれも流動することができるものである。 p 層中に分散残留した液体は凝固進行にともなって独立系に近い行動をする。その領域が最終凝固位置となり、ミクロ偏析を増長するので非金属介在物生成の可能性を生むことになる。また一般に p 層内の平均濃度は凝固終了後といえども変化なく、それは完全凝固後の平均濃度と等しくなる。

他方、 q 層は溶湯流動の可能な領域であることから、溶湯流動を受けると q 層内の溶質保存量は変化し、マクロ偏析の要因となる。すなわち S_k を母液の流動で洗浄を受けた q 層での固相率とすると実効分配係数 ($K_e = \bar{C}_p / C_{L0}$, $\bar{C}_p$ は p 層の平均溶質濃度, C_{L0} は母液の溶質濃度とする) は次のように示される。

$$K_e = 1 - (1 - k_0) S_k \quad (1)$$

ここで k_0 は平衡分配係数である。洗浄深さ S_k の大なるほど K_e は減少するが、最大洗浄深さは p と q 層の境界までであり、一般的にはデンドライトの連係形態からその限界固相率は 67%⁽¹⁾ とみなしている。また q_1 と q_2 層の境界の固相率は 20% 前後とみなされ、分岐柱状晶領域のように整列化の乱れた領域では 35% と見積っている例もある⁽²⁾。

測定法

凝固遷移層の幅を測定する最も基本的方法は測温による冷却曲線から規定することである⁽³⁾。凝

固開始温度は比較的判定し易いが、凝固終了温度の認定は一般に困難である。そのためたとえば鋼では Fe-C 系状態図を基として、これに第 3 元素による凝固点降下を加えた計算式より求めている。しかしこの方法は間接的な把握の仕方であって、凝固遷移層の実体を見ることはできない。

実体把握の試みとしては古くから最も単純な方式として行なわれているものに溶鋼排出法がある。この方法は残溶鋼を排出する過程で凝固遷移層が空气にふれるので急激に温度が低下し、そのため q_1 層内にある液相の排出が困難となり、また残溶湯の流動の際、凝固遷移層に流動抗力をあたえるため、 q_2 層は勿論、固相率の少ない q_1 層の一部も流出させることになる。この傾向は凝固遷移層の幅が広いほどこの影響を受け易い。

これに対して鋳型傾動法 (転倒法) は鋳型に溶湯を鋳込んだ直後に上面をチルして凝固殻を張らせて、残溶湯を凝固層で包む形にすると凝固収縮によって上部凝固殻と残溶湯の上面との間にすきまができる。その後ゆっくり鋳型を横倒しにすると側面の固液相が分離され、発達した凝固遷移層のピラミッド状の突起層が比較的明確にあらわれる。この方法で行なった 0.16~1.6% C までの炭素鋼の実験結果では k と q 層の境に近い 53~61% 固相率まで共存した液相を排出し得ると共に、凝固遷移層の幅は炭素濃度の増加にともなって 3 mm から 38 mm まで測定している⁽⁴⁾。ただこの方法を行なう場合にはある程度の溶湯量を用いることが必要である。

連続鋳造では測温等が困難なので、高速鋌打込法⁽⁵⁾ (DI 法) なるものが検討された。この方法はピンを凝固遷移層に打ち込み、ピンの融解状況とそのピン中に含まれている成分の分布状況より液相線界面および固相線界面を判定するもので、固相線界面はほぼ真の固相線に相当し、液相線位置はいくぶん低く見積られるようである。

その他鉛添加法およびラジオアイソトープ添加法もあるが、凝固遷移層への侵入深さに限界があり、また分布判定が困難である。

デンドライトの形態

凝固遷移層の幅におよぼす要因としては一般に

以下のようなことが考えられる。

(a) 鋳型の熱特性：低熱伝導率、低熱容量のものであれば溶湯の温度勾配、凝固速度は小となり、遷移層の幅は広くなる。

(b) 凝固区間：平衡状態図で予想されるように凝固開始から終了までの温度幅の広い場合には凝固速度が小となり、遷移層の幅は広くなる。

(c) 金属の熱伝導性：鋳込まれる溶湯金属が高い熱伝導率を有するときは温度勾配、凝固速度が小となり、遷移層の幅は広くなる。

(d) 金属の凝固開始温度：低い凝固開始温度の合金では温度勾配、凝固速度は小となり、遷移層の幅は広くなる。以上の前提が逆の場合には温度勾配、凝固速度が大となり遷移層は狭くなる。

つぎに凝固遷移層を構成するデンドライト形態におよぼす温度勾配、凝固速度あるいは冷却速度との関係について述べる。

凝固条件によるデンドライトアーム間隔の変動については国内でも多く研究されているが⁽⁶⁾⁽⁷⁾、最近デンドライトアーム間隔と温度勾配 (G_L) と凝固速度 (R) との関係についての報告がある⁽⁸⁾。それによると定常凝固の場合には、(a) 1 次アーム間隔 (d_1) および 2 次アーム間隔 (d_2) は 1 次の先端進行速度 R あるいは G_L の増加につれて減少し、(b) 低い G_L では d_1 と d_2 は合金の初期組成 (C_0) の増加につれて減少し、(c) 高い G_L では d_1 と d_2 は C_0 に依存しない。非定常凝固の場合には d_1 と d_2 は冷却速度 ($G_L R$) または C_0 が増加するにつれて減少した。

凝固遷移層の幅を規制する温度勾配および凝固速度は同時にそれを構成するデンドライトのアーム間隔を規定することになる。すなわち凝固遷移層の幅が拡大することは温度勾配、凝固速度が小となることであり、同時にデンドライトのアーム間隔を増加させることにつながることになる。

他方、凝固遷移層の幅およびそれを構成するデンドライトの形態は母液および凝固遷移層内溶質濃化液相の流動性に関係する。凝固前進域におけるデンドライトの平均主軸間隔 (b) と q 層の深さ (h) の比、 b/h が大きいものほど母液の流動による凝固遷移層の洗浄効果は大きくなり、実効分配係数は低下することになる。また同時にデンドライトを分断-遊離させる可能性が増すことになる。

さらにデンドライトの枝が発達して細かな網目をつくり⁽²⁾、かつ溶質濃化液相の密度変化が小さくなるような条件をあたえることは⁽⁹⁾凝固遷移層内の溶質濃化液相の流動を抑制することになり、逆V偏析は生じ難いことになる。

ミクロ偏析と TGZM 機構

合金が凝固するときに生ずるミクロ偏析の基本的要因は平衡状態図における液相線と固相線との分離にある。この分離程度が平衡分配係数 k_0 である。 $k_0 < 1$ の一般的な場合では液相から結晶が晶出するときに、その結晶の溶質濃度はもとの液相の平均溶質濃度より少なくなるのでミクロ偏析が生ずることになる。しかし凝固遷移層の遷移時間が長ければ固相内拡散が進むためミクロ偏析は軽減する。また結晶生成過程で起る粗大化現象もミクロ偏析を軽減する。また凝固遷移層の遷移過程でミクロ偏析を軽減するものとして TGZM (temperature gradient zone melting) 機構が考えられている⁽¹⁰⁾。

ここで溶媒となる固体の純物質 A の中に溶質となる固体の純物質 B をはさんで一定の温度勾配を与えたときに B がとけて A との合金液相の L 領域が図 2 (a) のような関係で示されるような状態になったと仮定すれば低温側にある界面での液相溶質濃度 C_{Lc} は高温側での液相溶質濃度 C_{Lh} より高い状態が一時的に確立され、 C_{Lc} 側より C_{Lh} 側へ溶質が拡散することになる。そのため高温側は融点を下げ、低温側は融点を上げる方向に変化するの

で、高温側は溶けて、低温側では凝固が進むことになる。その結果 L 領域は高温側に相対的に移動することになる。この現象は成長する過程にあるデンドライトの側枝間の液相領域での溶質濃度勾配が温度勾配に支配されて逆比例する関係がある場合に生ずることが考えられる。その状態を図 2 (b) に示す。すなわち TGZM 機構でデンドライト側枝間の高温側では溶解し、低温側では凝固することになり、その結果新たに生成する凝固層はデンドライト側枝間での溶質濃化液相から生ずるために、初期に生成した側枝の溶質濃度より高い溶質濃度を含む側枝と置きかわることになる。このようにデンドライト側枝の移動することがあればミクロ偏析は軽減されることになるというものである。

TGZM 機構が生じ易い条件は高い温度勾配と低い冷却速度とデンドライト間隙の狭い液相領域を有する場合である。このような条件は大型鋳塊の柱状晶領域の生成過程や溶接現象で生ずる可能性がある。それゆえ Scheil の式等を適用してミクロ偏析を解析した結果が実際と一致し難いのはこのような TGZM 機構による結晶移動とそれともなう溶質分布の変化、または粗大化現象に基因するものと見られる。

デンドライト樹間の分離現象

最近鋳塊の凝固割れ現象を理解するために液体から固体変態にともなう体積収縮を前提とし、結晶成長による液相率の変化割合とデンドライトの樹間への給湯との関係を考察することによって、給湯が不足する場合のデンドライト樹間の分離現象が割れ発生の要因となることを考えている⁽¹¹⁾。

ここで割れ感受係数 (CSC) を割れ感受時間割合 (t_V) と応力緩和時間割合 (t_R) との比で定義している。

$$CSC = t_V / t_R \quad (2)$$

これらの時間割合と液相率 f_L との関係を図 3 に示す。 t_V は体積収縮があっても給湯が困難となる液相率の小さい段階を経過する時間である。 t_R は給湯が比較的容易な液相率の高い段階を経過する時間である。 t_R に対する液相率の範囲を $0.1 < f_L < 0.6$ とし、 t_V に対する液相率の範囲を $0.01 < f_L$

図 2 (a) TGZM 機構の説明図

(b) TGZM 機構による結晶の融解 - 凝固現象。
破線は始めの状態であり、実線は移動後の状態を示す。

図3 凝固時間に対する液相率変化曲線から決められる応力緩和時間(t_R)と割れ感受時間割合(t_V)領域。

図4 Al-Mg 合金の組成に対する割れ感受係数(CSC)の予測。

<0.1 として解析している。デンドライト界面に液相膜が存在してブリッジングが生ずる場合の0.01以下の液相率ではブリッジングしたものの強度によって割れ発生が抑制される可能性も示唆している。図4にAl-Mg合金での割れ感受係数とMg濃度との関係を示す。結晶生成にともなう熱量発生を2つの規則性で解析している(Q は熱量, t は時間割合である)。このCSC分布はデンドライト樹間の分離傾向を示すもので、割れ発生の確

率につながるものと考えている。

したがってCSCにおよぼす因子は溶質元素の種類と量と冷却条件であり、それによって決まる非平衡凝固での凝固区間になると筆者は考えている。

おわりに

凝固遷移層の形成要因はそれを構成するデンドライト形態も同時に規定するものであり、それが最終凝固組織形態を決定することになる。

しかしこれまでこの相互関係についてはかならずしも深い検討はなされていなかった。最近凝固遷移層内の溶質濃化液相の挙動がデンドライトの発達形態との関連で重要視され、マクロ偏析の生成、凝固割れ現象および非金属介在物の生成と分布状態等の検討が行なわれてきている。今後X線透過法を利用する等の手法を取り入れて、凝固遷移層の形成過程についての理解を進める研究が望まれる。

文 献

- (1) 高橋忠義, 萩原 巖: 日本金属学会誌, **29**(1965), 1152.
- (2) 鈴木是明, 宮本剛汎: 鉄と鋼, **63**(1977), 53.
- (3) H.F.Bishop, F.A.Brandt and W.S.Pellini: J.Metals, **4**(1952), 44.
- (4) 轟木 透, 津田和光: 学振19委-9280, (1971, 5).
- (5) 川和高穂, 佐藤秀樹, 宮原 忍, 小谷野敬之, 根本秀太郎: 鉄と鋼, **60**(1974), 206.
- (6) 鈴木 章, 鈴木 武, 長岡 豊, 岩田至弘: 日本金属学会誌, **32**(1968), 1301.
- (7) T.Okamoto and K.Kishitake: J.Crystal Growth, **29**(1975), 137.
- (8) J.A.Spittle and D.M.Lloyd: "Sheffield International Conference on Solidification and Casting" Preprint 1, (1977), 3/1.
- (9) 高橋忠義, 工藤昌行: 学振19委-9949, (1976, 9).
- (10) D.J.Allen and J.D.Hunt: "Sheffield International Conference on Solidification and Casting" Preprint 1, (1977), 8/1.
- (11) T.W.Clyne and G.J.Davies: "Sheffield International Conference on Solidification and Casting" Preprint 3, (1977), 44/1.