等軸晶の生成について

岡 本 平* 村 上 健 児**

1. 緒 言

タービンブレードに一方凝固組織が用いられるなどの特殊な場合を除くと、高温割れや偏析などの铸造欠陥、機械的諸性質、加工性、材料特性の等方性などの諸点から、一般に鋳物や鋳塊は微細な等軸晶から成ることが好ましい。このために多くの研究者が長年に渡って努力を重ねてきたにもかかわらず、いまだに等軸晶の生成を十分に制御するところまでできていない。これは、個々の鋳物や鋳塊での等軸晶の成因が一様でないことと、融液に含まれる不純物元素や溶解、鋳造条件の微妙な違いに大きく影響されることにも原因がある。

2. 等軸晶の生成機構

現在、等軸晶の生成機構としての主なものは次の5つである。

(1) 成長している柱状デンドライト前方の組成的過冷融液中で等軸晶が不均質核生成する⁽¹⁾(組成的過冷説)。

(2) 鋳込みの際に鋳型による放熱によって鋳型壁近傍の熱的過冷された融液中で結晶が核生成し、融液の流れによって鋳物中央部へ運ばれ、そこで再溶解しなかった結晶が成長して等軸晶となる⁽²⁾(ビッグバング核生成説または自由チル晶説)。

(3) 鋳型壁上で核生成した結晶が、周囲の融液中での溶質濃化のために鋳型壁に沿って成長できず、根本のくびれた形状になる。それらが互いに連結して凝固殻をつくる前に鋳型壁から離脱し、等軸晶に成長する⁽³⁾⁽⁴⁾(結晶遊離説)。

(4) 融液自由表面からの放熱のために、そこに形成されたデンドライトまたはその断片が融液中を沈降して等軸晶となる⁽⁵⁾⁽⁶⁾(シャワリング説)。

(5) デンドライトの枝が破断または溶断によりデンドライトから分離し、等軸晶に成長する⁽⁷⁾(結晶増殖説)。

(1)の機構が働くためには、融液中に有効な核生成物質が存在し、それによる核生成に必要な過冷度以上に、柱状デンドライトの先端前方の融液が組成的過冷しなければならない。鋳込まれた融液が冷たい鋳型壁と接触すると、(2)の機構が働くとともに、鋳込流あるいは融液内の温度差に基づく対流のために(3)や(4)の機構が同時に働くかもしれない。融液から鋳型への放熱速度が大きいときには、鋳型壁に沿って凝固殻が急速に形成される。この場合には(3)の機構は働きにくいだろう。融液が流動すると、融液中の温度や溶質濃度は局所的に変動するので(5)の機構が働きやすくなる。

鋳塊や鋳物では、合金の微量元素を含めての組成、溶解条件、および溶解雰囲気や鋳型の材質、鋳込条件、凝固条件などによって上に挙げた機構のどれかが、あるいは複数の機構が同時に働くと考えられる。

3. 柱状デンドライトが成長しているときの融液の過冷と核生成

成長している柱状デンドライトの凝固前面の融液内での核生成によって等軸晶が発生するには、その融液が核生成に必要な過冷度以上に過冷していることが要求される。この過冷は組成的過冷で、その過冷度は自然対流による融液の移動がない場合、凝固前面での融液内温度勾配が小さいか、またはデンドライトの成長速度が大きいと、その合金の液相線温度とデンドライトの先端温度との差 ΔT_t にほぼ等しくなる。

柱状デンドライトが正の温度勾配をもつ融液内を成長するとき、デンドライトの先端温度を示す理論式が Burden と Hunt⁽⁸⁾、Kurz と Fisher⁽⁹⁾ および Trivedi⁽¹⁰⁾ によって与えられている。Burden らの理論式は、柱状デンドライトの成長速度が一定であるとき、 ΔT_t の値が最小となるようにデンドライト先端の曲率半径が決まるという仮説を採用していることに疑問が提出されているが、この式を使って求められた Al-2 質量%Cu 合金に

* 大阪大学教授；産業科学研究所

** 大阪大学助手；産業科学研究所

Formation of Equiaxed Crystals: Taira Okamoto, Kenji Murakami (Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka Univ., Ibaraki, Osaka)

Keywords: equiaxed crystal, columnar-to-equiaxed transition, fluid flow, crystal multiplication, grain refining
1985年7月2日受理

対する ΔT_t の計算値は Burden らが求めた実験値と非常に一致を示している。Kurz らの式は摂動理論に基づいて導出されているが、デンドライト先端形状を半球と仮定して、実態にそぐわない欠点がある。Trivedi は Burden らよりもっと厳密な解析を行ない、Burden らが用いた仮説を使わずに、デンドライト先端の安定化基準を導入して理論式を導いている。この式から計算された、こはく酸ニトリル-アセトン溶液の柱状デンドライト先端の曲率半径は実験値と非常に一致を示すと報告されている⁽¹¹⁾。

Trivedi によって与えられた式は

$$\Delta T_t = mC_0(k-1) \frac{\phi}{1-\phi(1-k)} \left[1 + AN_g(p) + \frac{B}{p^2} f(p) \right] \quad (1)$$

$$\frac{BL}{2p^2} - \frac{\phi(1-k)}{1-\phi(1-k)} \left[1 + AN_g(p) + \frac{B}{p^2} f(p) \right] = 1 - A \quad (2)$$

$$A = GD/VmC_0(k-1), \quad B = \Gamma V/DmC_0(k-1)$$

$$p = Vr/2D, \quad \phi = -p \exp(p) E_1(-p)$$

$$N_g(p) = (1-\phi)/(\phi-p+p\phi) - 1/\phi,$$

$$f(p) = N_2(p)/4 - p/\phi$$

$$L = (l+1)(l+2)/2$$

で示される。ここで、 G ：温度勾配、 V ：成長速度、 D ：液体中の溶質の拡散係数、 k ：溶質の平衡分配係数、 m ：液相線勾配、 C_0 ：合金の溶質含有量、 Γ ：ギブス・トムソン・パラメータ ($=\gamma/AS$)、 γ ：固液界面エネルギー、 AS ：溶融のエントロピー、 $E_1(-p)$ ：指数積分、 r ：デンドライト先端の曲率半径、 $N_2(p)$ ： p の関数で、 $p \ll 1$ では $N_2(p) = 3.84 + 4p$ 、 $p > 1$ では $N_2(p) = 4.0 + 4.0p$ 、 l ：定数で、3 から 6 までの値を取り、立方晶金属では 6 となる。

式(1)から ΔT_t の値を求めるには、まず式(2)から p の値を算出する。 $p \ll 1$ の場合には、 ϕ は 1 に対して無視できるので、式(1)は次のような単純な式となる。

$$\Delta T_t = mC_0(k-1) \phi + \frac{GD}{V} \left(\frac{\phi}{\phi-p} - 1 \right) + \frac{\Gamma V}{p^2 D} (\phi-p) \quad (3)$$

したがって、温度勾配が小さい場合には、 ΔT_t の値は主に右辺第 1 項の値によってきまる。

Al-Cu 合金での ΔT_t の値は、 $V = 1 \times 10^{-4}$ m/s、 $G = 50$ K/m (0.5 K/cm) の場合、2 質量% Cu 合金で ($p = 0.075$)、0.9 K となり、4 質量% Cu 合金で ($p = 0.054$)、1.4 K となる。 ΔT_t の値は溶質含有量に比例しない。これは合金の凝固条件が同じでも、組成が変わると、デンドライト先端の曲率半径 r が変化して p の値が変化するためである。 $p \ll 1$ の条件下では、式(2)の左辺第 1 項が重要となり、 p の値は溶質含有量の平方根に反比例するようになる。すなわち溶質含有量の増加は r を小さくし、 p の値を小さくする。したがって組成が変化しても

物性値に変化がないと、 $p \leq 0.1$ のところで $\phi \propto p^{0.7}$ であるから ΔT_t は溶質含有量の 0.65 乗に比例することになる。一方、デンドライトの成長速度が大きくなると、 p の値は成長速度の平方根に比例するから、上記の p の範囲で ΔT_t は成長速度の 0.35 乗に比例することとなる。もし融液内に温度勾配がなければ、 ΔT_t が融液の過冷度となる。融液内に正の温度勾配があっても、溶質拡散層厚さは D/V の値の数倍と考えられるから、通常のデンドライト凝固では対流がなければ無視できるので、融液の過冷度は ΔT_t に近く、過冷融液の体積は $\Delta T_t/G$ に比例することとなる。Witzke ら⁽¹²⁾は自然対流を考えて、柱状デンドライトが成長しているときに生ずる組成的過冷度を求める式を提案し、組成的過冷した融液中で結晶が核生成するには過冷度の大きさと過冷融液の体積が十分な値となる必要があるとのべている。Burden と Hunt⁽¹³⁾は成長している柱状晶前面の融液内に等軸晶が現れると、等軸晶は柱状晶側からの冷却によって成長し、凝固潜熱を発生して、柱状デンドライトの成長をとめるので、柱状デンドライトの先端温度はより低下し、等軸晶との間に存在する融液は大きく過冷されて、等軸晶の発生がより促進されると考えている。

Bäckerud ら⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾は Cu 基 2 元合金および Al-Cu 合金を砂型 casting し、デンドライト先端温度に及ぼす冷却速度および溶質の影響を調べて、冷却速度が大きいほど、また溶質含有量が多いほど、先端温度が低下することを認めている。さらに $m(k-1)$ の値を大きくするような溶質は先端温度を大きく低下するとみられる結果を示している。

融液内での結晶の核生成が、柱状デンドライトが成長しているときに現れる融液の過冷度よりも小さい過冷度でおこるならば、等軸晶が発生することとなる。もちろん、不均質核生成は時間依存の現象であるため、上述の条件が満足されていても、等軸晶が形成されるかどうかは凝固条件に支配されることとなる。核生成に有効な物質は、この物質と凝固する固体との間の界面エネルギーが小さくなり、さらに凝固する固体と融液との間の界面エネルギーが、この物質と融液との間の界面エネルギーよりもずっと小さくなる必要がある。Bramfitt⁽¹⁶⁾は物質の低指数面に凝固する固体の低指数面を重ね合わせたときに両者の格子点のずれを定量的に表わす方法を提案し、鉄の凝固実験で、図 1 に示すように、この方法で求めた結晶学的なずれ、 δ の小さい物質は核生成のための過冷度 ΔT が小さいことを見いだしている。このことは、物質と凝固する固体との間の界面エネルギーが小さい場合に、物質が核生成物質となりうることを示唆している。しかし、これは核生成物質としての必要条件であるが、さらに物質と融液との界面エネルギーが凝固する固体と融液との界面エネルギーよりもずっと大きくな

図1 純鉄融液の結晶核生成のための過冷度におよぼす炭化物、窒化物、酸化物の影響。

図2 溶鉄(0.03質量% C, 3.05質量% Si)をESR法で凝固させている途中で TiB_2 を添加した鋳塊のマクロ組織と Ti 含有量との関係。

いと、このような物質が例外なく核生成物質になると結論することはできない。通常のデンドライトが成長しているときに現れる組成的過冷は融液の温度勾配が小さいときでも、上述のように数度にとどまるので、この過冷融液内で核生成がおこるには融液内に核生成に有効な物質が高密度に含有されていることが必要であろう。

図2は ESR 法で 0.03% C, 3.05% Si を含む 500 g の小鋼塊を凝固させるさいに、凝固途中で、2 g の TiB_2 を添加すると、0.2% 以上の Ti を含む領域が等軸晶域になることを示している⁽¹⁷⁾。これは組成的過冷した融液内での核生成による等軸晶形成の一例といえるかもしれない。

4. 等軸晶の生成におよぼす化学組成の影響

合金の化学組成が等軸晶形成に大きく影響することが知られている。Tarshis ら⁽¹⁸⁾は Ni または Al に種々の溶質元素を 1% 添加して、結晶微細化に及ぼす溶質元素の役割を調べている。一般に鋳塊内での等軸晶率が増加

図3 ニッケルの結晶粒径(純ニッケルの結晶粒径を1とする)におよぼす合金元素の影響を凝固温度範囲の関数として示す。

図4 亜鉛、マグネシウム、あるいは銅を 0.5, 2, あるいは 5 質量% 含むアルミニウム 2 元合金の柱状晶長さとの関係。

すると、等軸晶の粒径が微細化することが確かめられるから、結晶を微細化する元素はまた等軸晶率を増加するとみなしてよい。Tarshis らの実験では Al または Ni に溶質を 1% 添加することで、凝固温度範囲 ($\Delta T_{L-S} = mC_0(k-1)/k$) を広げる元素は Al または Ni 結晶の粒径を小さくすることが示されている。例えば、Ni に対する結果は図3に示すようになる。Al の場合には、Li, Zn, Ag, Mg, Cu, Ca, Si, Ce, In, Ni, Ge, Sn の順に $mC_0(k-1)/k$ の値が大きくなり、これに対応して粒径が小さくなる。これらの結果はともに溶質の結晶微細化効果が $mC_0(k-1)/k$ のパラメータで表示されることを示している。5 質量% 以下の溶質を含む Al-Zn, Al-Mg, Al-Cu 2 元合金融液 (過熱度 120 K) の 50 cm³ を 323 K (50°C) に予熱した円形断面の鋳鉄鋳型内で凝固させ、半径に対する柱状晶長さの割合を求めた Doherty ら⁽¹⁹⁾の実験結果も図4に示すように、等軸晶率が、彼らが名付けた組成的過冷のパラメータ、 $mC_0(k-1)/k$ に依存することを示している。さらに彼らは、鋳型温度の上昇

図5 アルミニウム基2元合金鑄塊の柱状晶長さにおよぼす溶質元素の影響。

で、等軸晶が形成しにくくなることを見だし、等軸晶の形成は鑄型によって過冷された注入融液内で形成された結晶核を基にしていると結論している。

図5は純Alに溶質としてSi, Ni, Mg, Cu, Sn, Zn, Agを加えたAl基2元合金融液を過熱度100 Kで黒鉛鑄型(肉厚6 mm)に上注して直径4.8 cm, 高さ5 cmの小鑄塊を作り、高さのほぼ中央の横断面組織から半径に対する柱状晶長さの割合を溶質含有量に対して図示したものである⁽²⁰⁾。どの合金系でも溶質含有量の増加で、等軸晶率がふえることが知られる。図5に示された関係から、NiとZnを除くと、等軸晶はAg, Sn, Cu, Mg, Siの順により低い溶質含有量で作られることが知られ、等軸晶率と溶質との関係がDohertyらの前述の結果とは異なって、成長している柱状 dendrait 先端前方の融液の組成的過冷度を表わすパラメータ、 $mC_0(k-1)$ で表されることが注目される。佐藤ら⁽²¹⁾はAl-Cu, Al-Zn 2元合金を上向きに $\langle 100 \rangle$ 方位に揃えた種子結晶から一方向凝固したさいに、柱状晶長さが $mC_0(k-1)$ のパラメータで整理できることを見だし、等軸晶の形成が組成的過冷した融液中での核生成によるものと結論している。彼らの実験で興味ある観察結果は、下部の柱状晶領域でもすでに自由晶が形成され、上部に進むにつれてその大きさと数を増し、柱状晶-等軸晶遷移が進行することである。その自由晶が柱状晶成長を抑える程多量になると柱状晶-等軸晶遷移が完了する。溶質含有量が同じであっても工業用純Alを使うと自由晶が多量にできて、この遷移が完了するが、純Alを使うと自由晶が僅かしかできないので、この遷移は初期段階にとどまっている。即ち、前者では核生成物質が多量に含まれているのに後者では少ない。

図6は炭素鋼を連続鑄造した場合、鑄片内の等軸晶率と炭素含有量との関係を示したもので⁽²²⁾、初晶として晶出する結晶が同じ(δ 鉄か γ 鉄)組成域内に限ると、これまでのにのべた結果、すなわち溶質含有量が増加すると等軸晶率が増すという結果同様、炭素含有量の増加で等軸晶率が上昇することが知られる。また δ 鉄凝固は γ 鉄凝固にくらべ、炭素含有量が低いにもかかわらず等軸晶

を作り易くする傾向があることがわかる。この理由は明らかでないが、炭素鋼の核生成に必要な融鉄の過冷度が、図7に示す⁽²³⁾ように炭素含有量の増加で減少し、 γ 鉄凝固よりも δ 鉄凝固で小さくなることは上述の等軸晶率と炭素含有量との関係に似ていることに注意されよう。一方、水冷銅チル上で鋼を一方向凝固したHurtukとTzavaras⁽²⁴⁾は、図8に示されるように、等軸晶率と炭素含有量との関係に

図6 溶鋼の炭素含有量と連铸鑄片上面側の等軸晶率の関係。

図7 鉄の核生成のための過冷度におよぼす炭素含有量の影響。数字は冷却速度(K/s)を表す。

図8 水冷銅チル上に置いた鑄型内で一方向凝固させた鉄-炭素合金鑄塊の柱状晶帯長さにおよぼす炭素含有量の影響。

ついて連铸鋳片でえられた図 6 の結果と大きく異なる結果を示している。彼らによると、 δ 鉄凝固の場合、 δ 鉄に最大固溶する炭素含有量で等軸晶が最も容易に形成され、この組成以上に炭素含有量が増加して包晶反応が始まるとむしろ等軸晶が形成されにくくなるようである。同様の現象は炭素鋼以外の合金鋼にも認められることである。両者の差異がおこる原因についてはさらに究明する必要があるが、現在のところ不明である。

5. 等軸晶の生成におよぼす対流の影響

鋳型内に鋳込まれた融液は鋳型空隙部が融液によって充滿される途中、および充滿された後もしばらくの間は鋳込流によって流動する。さらに、バルク融液内には、温度差や濃度差に基づく密度差のために自然対流が生ずる。これらの流動はその粘性力によってデンドライトの枝を機械的に破断したり、あるいは流動に伴う温度や溶質濃度の局所の変動によってデンドライトの枝を溶断すると言われている⁽²⁵⁾⁻⁽²⁷⁾。適当な条件下では、このようにして分断(破断あるいは溶断)されたデンドライトの枝が成長して等軸晶が形成される。

逆に、鋳込流や対流を抑制すると等軸晶は形成されにくくなる。Cole と Bolling⁽²⁸⁾は、過熱度 200 K の Sn-3 質量%Zn 合金融液を直径 10 cm の鋼製鋳型に 5 cm の深さまで鋳込み、周囲を水冷しながら凝固させた。その際、彼らは鋳型を 1.77 s^{-1} (106 rpm) で回転させると回転させないときよりも等軸晶帯の割合が著しく減少することを見いだしたが、これは回転によって融液に遠心力が働き自然対流が抑制されたためであるとしている。鋳型を通して融液に静磁場をかけると流動している融液内に誘導電流が流れ、融液には流動を止めるローレンツ力が働き、等軸晶は形成されにくくなる⁽²⁵⁾⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾。また、弾道飛行するロケット内で得られる重力加速度 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ Gal}$ † の低重力下での凝固実験では、対流が抑制される結果、透明な $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 溶液には等軸晶帯が形成されず⁽³¹⁾⁻⁽³³⁾、Sn-15 質量%Pb 合金では 980 Gal の場合に比べて結晶粒径が大きくなる⁽³⁴⁾と報告されている。上述の現象は、対流が抑制されたためにデンドライトの枝が分断されにくくなることのほかに、生成した微結晶が鋳物中央部へ運ばれないこと、および、鋳物中央部の融液が長時間高温に保たれるので、たとえそこに微結晶が運ばれても再溶解することによると言われている。

等軸晶や等軸晶帯の生成過程を知るために溶融エントロピーの小さい透明物質の凝固を直接観察する手段が多くの研究者によって採用されてきた。透明物質の凝固実験から金属の凝固を類推するさいに考慮しなければならない多くの問題がある。これらは透明物質と金属の物性の違いによるもので、例えば、プラントル数が大きく異

なるために透明物質にくらべ金属は自然対流がおこり易いといえる。透明物質使用の利点は融液中の温度または組成の不均一分布を可視化するシャドウグラフ法、あるいはシュリーレン法⁽³⁵⁾を用いて、対流を観察することができることである。著者らがこはく酸ニトリル-20.7 mol% エチルアルコール有機物 2 元溶液(液相線温度は 293 K)を供試材として行なった凝固実験から興味ある結果がえられている⁽³⁶⁾。この系はデンドライト形態が体心立方あるいは面心立方晶系の金属と同じものであり、また、凝固の進行にともなって現れる残液の密度が鉄-炭素系合金と似て、次第に減少するものである。

アクリル樹脂板製のセル鋳型に種々の過熱度をもった溶液を注入し、273 K に保った両端の冷却管から凝固を進行させた。鋳型のアクリル樹脂板および自由表面から凝固が始まらないように鋳型を含む雰囲気温度を 303 K とした。凝固が始まると冷却管から柱状晶が成長する。それとともに、柱状晶の凝固前面に沿って微細な結晶が落下しセル鋳型底部に沈澱晶として堆積する。沈澱晶帯の形状を溶液注入後 120 s ごとに記すと図 9 の細い線で表される。図中の太い線は最終的な沈澱晶(等軸晶)帯と柱状晶帯の境界である。この図をもとに沈澱晶帯の形成速度を求めると、図 10 のようになる。図からわかるように、注入温度が 313 K 以上の場合には注入後およそ 300 s と 2000 s で沈澱晶帯の形成速度がピークを持ち、注入温度が 303 K 以下の場合には短時間側のピークは消失して注入直後に大きい形成速度となる。この速度は注入温度が低い程大きい。図中のハッチングは、抜熱による沈澱晶帯自体の体積増加速度を表わしたもので、データ点とハッチングの値の差が等軸晶の堆積による沈澱晶帯の形成速度となる。注入温度が 313 K 以上の場合には、注入後およそ 900~1200 s で等軸晶の堆積速度が非常に小さくなる。溶液注入後しばらくの間は溶液内の温度差に基づく熱的対流が生じ、これがデンドライトの枝を分断する。溶液の過熱度が高いと注入直後には分断されたデンドライト片は再溶解し、沈澱晶になりにくい。従って熱的対流による沈澱晶帯の形成速度は注入後の時間の経過で溶液の過熱度がある程度減少したときに最大となる。さらに時間が経過するとバルク溶液の過熱度は減少し、バルク溶液内の温度分布は均一化し、熱的対流は鎮静化する。さらに時間がたつと固液共存域内に逆 V 偏析線が形成されるようになり、そこから密度が低い(アルコール濃度が高い)溶液がバルク溶液中へ噴出し、図 11 に示すように、バルク溶液内を浮上する。このような現象がおこると、柱状晶の凝固前面に沿って下降流がみられるようになる。これらは、固液共存域内およびバルク溶液内の組成の不均一に基づく組成的対流である。組成的対流によってデンドライトの枝が分断さ

† Gal: 加速度の単位, $1 \text{ Gal} = 0.01 \text{ m/s}^2$

図9 こはく酸ニトリル-20.7 mol% エチルアルコール溶液をセル鑄型に注入後、120 s 間隔で示した沈澱晶帯の発達状況。

図10 こはく酸ニトリル-20.7 mol% エチルアルコール溶液凝固時の沈澱晶帯形成速度。縦軸は 10^8 倍に拡大されている。

れ、等軸晶が生成される。注入温度が低いときの注入直後の大きい沈澱晶帯形成速度はビッグバング核生成によるものである。

上述の実験から、透明物質では溶液の流れによって容易にデンドライトが分断されることが知られた。金属の場合に融液の流れがデンドライトを分断することを示す実験結果⁽³⁷⁾がある。これは約 30 K の過熱度を持ったアルミニウム-銅合金融液を耐火物製流路に沿って流し、その流路の途中にチルを置いてそこで合金を一方向凝固させる実験からえられたものである。得られた鑄塊の凝固組織を観察すると、融液の銅含有量が 2 または 4 質量% で流速が 4 cm/s の場合に柱状晶域内に等軸粒が少し存在するが、流速を 10 cm/s へと大きくすると、等軸粒の数が増加する。この等軸粒はデンドライトの分断によるものである。この程度の流速の自然対流は鑄塊内で生じていることが報告されている⁽³⁸⁾。また、鑄物におい

図11 こはく酸ニトリル-20.7 mol% エチルアルコール溶液の凝固後期に見られる組成的対流。両側の黒い部分が凝固層、中央の明るい部分が未凝固溶液。

ても鑄込流による融液の流れがあることを考えると、人工的な流れを起こさせない場合でも鑄塊や鑄物内でデンドライトの分断による等軸晶の生成があると考えてよいだろう。

6. 等軸晶生成を促進する因子

凝固組織を等軸晶化するには次のような方法がある。

(1) 結晶微細化剤の添加

結晶を微細化するには、核生成のための過冷度を低下させたり、結晶成長のための過冷度を増大させる物質を

融液に添加するとよい。Al 合金には Ti あるいは Ti と B の複合添加が行なわれる。Crossley と Mondolfo⁽³⁹⁾ は、Al-Ti 合金が 0.15 質量% Ti 以上で包晶反応を起こすので、Al の晶出に先立って生成する $TiAl_3$ が凝固核になって微細化すると結論している。しかし、0.15 質量%以下の Ti 添加でも微細化は生じ、Cibula⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾ は TiC, TiB_2 が凝固核として働くとしている。Cu に対しては Fe または Co の添加⁽⁴²⁾が、また、Mg に対しては Zr⁽⁴³⁾が有効である。これらの元素も包晶反応を生じさせる点で共通しているが、包晶反応が微細化に関与する機構は明白でない。Church ら⁽⁴⁴⁾は、低 Ni-Cr-Mo 鋼 (AISI 4330) に Ti を添加すると結晶粒が微細化することを報告している。Turnbull⁽⁴⁵⁾は、鋳鋼 (AISI C1018) の結晶粒微細化に Nb, V, Zr, B 等の炉内添加、Cr, Mo, NbC, TaC, TiC, ZrC, ZrN の注入流への添加が役立つと述べている。また、溶接構造用鋼に REM を添加すると結晶粒が微細化するが、これは $(REM)_2O_3$ や $(REM)_2S$ が形成されて凝固核として働くためであるとされている⁽⁴⁶⁾。

溶湯への添加の代わりに、核生成剤として効果がある種々の金属または化合物の粉末を塗型または鋳型に混入することがある⁽⁴⁷⁾。鋼鋳物に対しては Fe, TiC, ZrC, 酸化コバルト混合物, Ni 基および Co 基合金鋳物ではアルミン酸コバルトやけい酸コバルト⁽⁴⁸⁾などである。この現象は、鋳型壁で核生成し成長した結晶が注入流などによって鋳型壁表面から遊離し鋳物中央部へ運ばれるという第 2 節で述べた機構 (3) によるものであろう。

Dennison⁽⁴⁹⁾は、内部酸化によって形成された微細な酸化粒子を含む金属薄片を合金融液に添加すると粒子が凝固核として働き、結晶粒が微細化することを示している。たとえば Cu-Al 合金には Cu-CoO あるいは Cu-NiO 薄片が、また、Ni 基合金には $Ni-WO_3$ 薄片が有効であるとのべている。

(2) 鋳込温度の低下

鋳込温度を下げると等軸晶帯が発達しやすく、また結晶粒径は小さくなる⁽¹⁹⁾⁽²⁷⁾⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾⁽⁵⁰⁾⁽⁵¹⁾。これは、ビッグバン核生成が起こりやすくなるうえに、融液の温度が低いので融液の流れによって鋳物中央部へ運ばれた微細結晶が再溶解せずに生き残りやすいためである。

(3) 最高加熱温度の低下

融液の最高加熱温度を高くすると、結晶が粗大化することは古くから知られていて、多くの実験がある。これは核生成に有効な物質が消費するためである。森棟ら⁽⁵²⁾は、Al-Ti 合金の一方向凝固実験で、融液を 993 K で保持後鋳込んだものは、融液を一旦 1123 K で保持後冷却して 993 K で鋳込んだものよりも等軸晶帯がより発達

することを示し、それは TiC などの生成に有効な物質が高温保持中に急速に消費するためであると述べている。

(4) 融液への固体金属添加

恒生ら⁽⁵³⁾は、炭素鋼スラブの連続鋳造で、厚さ 0.5~0.8 mm, 幅 130 mm の珪素鋼板をクレーター上部で溶解するような条件で溶鋼 1 t 当たり 3~12 kg 添加して、等軸晶率が増加することを見だしている。彼らはこの処理による等軸晶率増大が、溶鋼の過熱度が減少するだけでなく、鉄結晶核が供給されるためであると考えている。同様の原理に基づく結晶粒微細化法に懸濁鋳造法⁽⁵⁴⁾がある。それでは鉄粉が鋳型の湯道系で融液と混合され、溶液の過熱度の大部分を奪いながら表面溶融状態で型内に入り、溶け落ちるときに活性な凝固核を生成する。

次に、固体金属ではないが、Co, W, Mo, V または Ni の硼酸塩をフェライト系ステンレス鋼 (SUS 430) の注入流に 0.03 質量%以上添加すると、等軸晶率が大幅に増大する⁽⁵⁵⁾。この理由として、添加物の熱分解による局部的過冷が挙げられている。

(5) 超音波の利用

金属が凝固しているときに超音波をかけると組織が微細化することが知られており、超音波によるキャビテーションの発生やデンドライトの枝の分断などが、その原因として挙げられている⁽⁵⁶⁾⁽⁵⁷⁾。

(6) 強制流動

デンドライトの枝を分断し、等軸晶を生成するという融液の流れの効果を積極的に利用するために、種々の方法で融液の攪拌がなされている。

鋼の連続鋳造で等軸晶率を増大させるには低温鋳造が

図 12 SUS 430 スラブの等軸晶率におよぼす溶鋼の過熱度と電磁攪拌の影響。

最も効果的であるが、ノズル閉塞等のトラブルや非金属介物の浮上除去の困難さなどのために低温にするには限度がある。従って、電磁攪拌法が広く用いられており、攪拌方向や攪拌位置などにさまざまな工夫がなされている⁽⁵⁸⁾。電磁攪拌の付加的な作用として、溶鋼プール下方の低温の融液を上方の高温の融液と混合し、鑄型付近での過熱度を解消する結果、形成された結晶核が再溶解する割合を減少させることが挙げられている⁽⁵⁹⁾。しかし、タンディッシュ内の溶鋼過熱度が高くなると、図 12 のように等軸晶率が減少する⁽⁶⁰⁾。

円筒型鑄型を往復回転⁽²⁸⁾⁽⁵⁰⁾⁽⁶¹⁾させたり、間欠的に回転停止を繰り返して⁽⁶¹⁾融液の不規則な流れを起こすと結晶粒微細化に有効である。また、融液を鑄込むときに、鑄型中央ではなく鑄型壁近くに鑄込むと結晶粒は微細化する⁽⁶²⁾。このほかの融液の攪拌方法として、鑄型の振動⁽⁶³⁾、融液内へのガスの吹き込み⁽⁶⁴⁾、鑄込み時にガスを発生する物質の塗型への混入⁽⁶⁵⁾などがある。

文 献

- (1) W.C. Winegard and B. Chalmers : Trans. ASM, **46**(1954), 1214.
- (2) B. Chalmers : J. Aust. Inst. Met., **8**(1963), 255.
- (3) A. Ohno, T. Motegi and H. Soda : Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **11**(1971), 18.
- (4) 大野篤美 : 金属の凝固, 地人書館, (1984), 12.
- (5) R. T. Southin : Trans. Met. Soc. AIME, **239**(1967), 220.
- (6) S. Engler and R. Ellerbrok : *Proc. Symp. on Quality Control of Engineering Alloys and the Role of Metals Science*, Ed. by H. Nieswaag and J. W. Shut, Delft, (1977), 121.
- (7) K. A. Jackson, J. D. Hunt, D. R. Uhlmann and T. P. Seward III : Trans. Met. Soc. AIME, **236**(1966), 149.
- (8) M. H. Burden and J. D. Hunt : J. Cryst. Growth, **22**(1974), 109.
- (9) W. Kurz and D. J. Fisher : Acta Met., **29**(1981), 11.
- (10) R. Trivedi : J. Cryst. Growth, **49**(1980), 219.
- (11) R. Trivedi and K. Somboonsuk : Mater. Sci. Eng., **65**(1984), 65.
- (12) S. Witzke, J.-P. Riquet and F. Durand : Acta Met., **29**(1981), 365.
- (13) M. H. Burden and J. D. Hunt : Met. Trans., **6A**(1975), 240.
- (14) L. Bäckerud and L. M. Liljanvall : J. Inst. Met., **100**(1972), 357.
- (15) L. Bäckerud and B. Chalmers : Trans. Met. Soc. AIME, **245**(1969), 309.
- (16) B. L. Bramfitt : Met. Trans., **1**(1970), 1987.
- (17) J. Campbell and J. W. Bannister : Met. Technol., **2**(1975), 409.
- (18) C. A. Tarshis, J. L. Walker and J. W. Rutter : Met. Trans., **2**(1971), 2589.
- (19) R. D. Doherty, P. D. Cooper, M. H. Bradbury and F. J. Honey : Met. Trans., **8A**(1977), 397.
- (20) 茨木正雄, 岡本 平, 岸武勝彦 : 日本金属学会誌, **30**(1966), 1159.
- (21) T. Sato, Y. Sato and M. Terasaki : Trans. JIM, **23**(1982), 398.
- (22) M. Kitamura, S. Kojima, T. Onishi and S. Kawasaki : *Proc. 4th Internat. Iron Steel Congr.*, London, (1982).
- (23) H. Jacobi and W. Pitsch : Arch. Eisenhüttenw., **46**(1975), 417.
- (24) D. J. Hurtuk and A. A. Tzavaras : J. Metals, **34**(2)(1982), 40.
- (25) J. A. Spittle, G. W. Dellamore and R. W. Smith : *The Solidification of Metals*, ISI Publication 110, The Iron Steel Inst., London, (1968), 318.
- (26) 鈴木 章, 中村実人, 坂本敏正 : 日本金属学会誌, **34**(1970), 802.
- (27) 鈴木 章, 中村実人, 坂本敏正 : 日本金属学会誌, **34**(1970), 808.
- (28) G. S. Cole and G. F. Bolling : Trans. Met. Soc. AIME, **239**(1967), 1824.
- (29) D. R. Uhlmann, T. P. Seward III, and B. Chalmers : Trans. Met. Soc. AIME, **236**(1966), 527.
- (30) R. Morando, H. Biloni, G. S. Cole and G. F. Bolling : Met. Trans., **1**(1970), 1407.
- (31) M. H. Johnston, C. S. Griner, R. A. Parr and S. J. Robertson : J. Cryst. Growth, **50**(1980), 831.
- (32) M. H. Johnston and C. S. Griner : Met. Trans., **8A**(1977), 77.
- (33) J. M. Papazian and T. Z. Kattamis : Met. Trans., **11A**(1980), 483.
- (34) M. H. Johnston and R. A. Parr : Met. Trans., **13B**(1982), 85.
- (35) 浅沼 強編 : 流れの可視化ハンドブック, 朝倉書店, (1977), 328, 331.
- (36) K. Murakami and T. Okamoto : Met. Sci., **18**(1984), 103.
- (37) K. Murakami, T. Fujiyama, A. Koike and T. Okamoto : Acta Met., **31**(1983), 1425.
- (38) 満尾和晴, 堀籠健男, 斎藤昭治, 野村悦夫, 北村征義, 河野六郎 : 鉄と鋼, **57**(1971), 915.
- (39) F. A. Crossley and L. F. Mondolfo : Trans. Met. Soc. AIME, **191**(1951), 1143.
- (40) A. Cibula : J. Inst. Met., **76**(1949-50), 321.
- (41) A. Cibula : J. Inst. Met., **80**(1951), 1.
- (42) K. Löhberg and K. Röhrig : Giesserei tech.-wiss., Beihefte, **16**(1964), 41.
- (43) K. Löhberg and G. Schmidt : Giesserei Forsch., **27**(1975), 75.
- (44) N. Church, P. Wieser and J. F. Wallace : Mod. Casting, **49**(1966), 129.
- (45) G. K. Turnbull, D. M. Patton, G. W. Form and J. W. Wallace : Trans. AFS, **69**(1961), 792.
- (46) 塗 嘉夫, 大橋徹郎, 広本 健, 北村 修 : 鉄と鋼, **66**(1980), 628.
- (47) J. A. Reynolds and C. R. Tottle : J. Inst. Met., **80**(1951), 93.
- (48) R. C. Feagin : U.S. Patent, 3, 259, 948.
- (49) J. P. Dennison : *Grain Refinement in Castings and Welds*, Ed. by G. J. Abbaschian and S. A. David, The Met. Soc. AIME, New York, (1983), 139.
- (50) S. Wojciechowski and B. Chalmers : Trans. Met. Soc. AIME, **242**(1968), 690.
- (51) V. Kondic : Acta Met., **6**(1958), 660.
- (52) 森棟文夫, 早瀬晴文, 新宮秀夫, 小林紘二郎, 尾崎良平 : 軽金属, **26**(1976), 320.

- (53) 垣生泰弘, 糸山誓司, 江見俊彦, 反町健一, 小嶋英明: 鉄と鋼, **67** (1981), 1498.
- (54) 懸濁鑄造法, 新日本鑄鍛造協会編, (1978).
- (55) 伊藤幸良, 岡島忠治: 鉄鋼の凝固, 日本鉄鋼協会編, (1977), 31.
- (56) 岡本 平, 鈴木 章共訳: 金属の凝固, 丸善, (1971), 258.
- (57) A. Puškár: *The Use of High-Intensity Ultrasonics*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, (1982), 56.
- (58) 椿原 治, 草野昭彦, 寺田 勉, 山本利樹, 調和郎, 大橋 渡: 鉄と鋼, **71** (1985), 425.
- (59) S. Kollberg: *Iron Steel Eng.*, **57** (3) (1980), 46.
- (60) 竹内英麿, 森 久, 池原康允, 駒野忠昭, 柳井隆司: 鉄と鋼, **66** (1980), 638.
- (61) M. J. Stewart, L. C. MacAulay and F. Weinberg: *Met. Trans.*, **2** (1971), 169.
- (62) 大野篤美: 金属の凝固, 地人書館, (1984), 80.
- (63) R. T. Southin: *J. Inst. Met.*, **94** (1966), 401.
- (64) H. Biloni and B. Chalmers: *J. Mat. Sci.*, **3** (1968), 139.
- (65) A. M. M. Nazar, N. L. Cupini, M. Prates and G. J. Davies: *Met. Trans.*, **10B** (1979), 203.

<新 刊 案 内>

レ ス リ ー 鉄 鋼 材 料 学

W.C.Leslie 著

幸田成康 監訳 熊井 浩 野田龍彦 訳

本書は原書名の示すとおり, 鉄鋼の物理冶金学の教科書であり, 鉄鋼材料についてのハンドブックの書物ではない, 最初の4章を割いて, 高純度鉄の諸性質とそれにおよぼす溶質原子の影響について述べているが, そこでは鉄をひとつの例として物理冶金学の基本的なことが要領よくまとめられている。もちろん, 転位論, 結晶学など基礎的な金属物理学の知識は前提とされているが, それらの知識が鉄を舞台として生かされている。つづく5章から13章までで各種の鋼について述べているが, 著者は随所に基礎的な物理冶金学に立ちもどって鋼の性質を解説している。もちろん, 限られた紙数の中でほとんど全ての鋼種について述べようというのであるから, 著者のこの姿勢が常に徹底しているわけではないが, これは止むを得ない。

このすぐれた書物にもいくつかの問題がある。そのひとつは不連続降伏点についての記述である。これは本書に限らず他の多くの書物に共通していることであるが, 炭素による転位の固着作用(コットレル機構)とギルマン・ジョンストンの機構を説明しているだけで, この現象が多結晶体で見られる現象でこの2つの機構だけでは説明しきれないものであることについての記述があいまいである(この問題を正面から扱った試みとしては“材料強度の転位論”(日本金属学会刊)の

藤田廣志氏の解説がある)。また, 不連続降伏現象には侵入型不純物は重要な役割をもたないと述べているが, これは明らかに誤った認識である。リンなどの不純物の粒界偏析による低合金鋼の焼もどし脆性についても, リンと合金元素との共偏析モデルが多くの人々の支持を得ているとしているが, 最近の研究によれば, 共偏析モデルは実験に合わないこと, 焼もどし脆性において共偏析は重要な意味をもっていないことが明らかにされている。このほか, 実用鋼に対する記述にしても, わが国よりもひと足おくれた米国の鉄鋼技術を背景にしているので, 首をかしげたくなる点もないわけではない。

訳は非常に読みやすい。誤訳や不正確な訳は非常に少ない。日本語としてこれほどこなれた訳文に接したのは珍しいことである。

以上, いささか欠点をも拾ったが, どんな良書にも欠点はある。それをあげつらうよりも, 本書のすぐれた点を評価すべきである。鉄鋼材料についてはなすべき研究は非常に多い。ますます高度な研究が要求される今日, 本書ができるだけ多くの人々に読まれることを切望する。

(H.K.)

[A 5 判 416頁 1985年 4,800円 丸善株式会社]