



## 入門講座 鉄鋼プロセス編 -3

# 鋼の育ちがきまる—凝固 —結晶の生まれと成長過程—

高橋忠義 北海道大学名誉教授

Tadayoshi Takahashi

## Solidification Factors for Controlling the Quality of a Steel Casting —Nucleation and Growth Process of Crystals—

製錬された溶鋼が強く、ねばい材料になる素地ができるのは、結晶が生まれ、成長する過程の凝固にある。

あたえられた合金の成分や冷却条件の中で、合金の液体が固体になるときに、自ら結晶の発達を調整し、収縮し、給湯を求めて、健全なる固体になるための努力をする。しかしゴール寸前に力つきて、割れたり、気孔欠陥などを発生する。我々はなにが原因で力つきたかを把握し、凝固が本来的にめざす努力目標を阻害しないように適切な手助けをすることが大切である。

### 1 結晶誕生の謎

#### 1.1 サッカリンの合成

昭和19年に学徒動員で東京の駒込にある理化学研究所の有機化学の眞島利行研究室に配属された。(理化学研究所は大正6年に創設され、原子物理学の長岡半太郎、金属物性の本多光太郎、ビタミンの鈴木梅太郎の理研の三太郎をはじめ、サイクロトロン of 仁科芳雄の研究室からは幾多の俊秀が育ち、そのピークが湯川、朝永両氏のノーベル賞の受賞となった。)

戦時中のため砂糖がないので、甘味料としてサッカリン(砂糖の甘さを1とすると500倍といわれている)の合成をするようにいわれた。原書にかかれていた製造法をもとにトルエン( $C_6H_5CH_3$ )を原料として合成に入って約1週間後の最終段階で沈澱物を取り除いた透明な液体を大型ビーカーに得て、この中にサッカリンの結晶( $C_7H_4NO_3SNa \cdot 2H_2O$ で溶性サッカリンともいうもので、常温での溶解量は $1g/1.2cm^3$ 水である)があらわれるのを待つことになった。

しかし結晶生成温度以下になっても結晶が生じないので、製造方法に誤りがあったのではないかと不安になった。そこでビーカーの液中の内面壁をガラス棒で擦ると結晶の発生が促進されるときかれ、真剣に擦るとなんと不思議なことに、その場所より北海道の冬の季節に稀に見ることができるダイヤモンドダストのようにキラキラと輝く細かい結晶が発生し、それが溶液全体に伝播して行くのを見た。

この神秘的な現象は充分理解することはできないが、興味があるので、疑問点とそれに対するこれまでの推論をのべておく。疑問として、何故、ビーカーの内面を摩擦すると、そこから結晶が発生し、それが結晶生成温度以下の過飽和状態の溶液全体にかなりの速度で、ある間隔をおいて、結晶の発生を逐次的に誘発し、伝播して行くのであるか。

最初の結晶の発生については、容器内面と擦る物体との間に密着と引き裂きの作用が交互にくりかえされ、核生成を容易にする活性な表面をさらすためである<sup>1)</sup>。一方、誘発については摩擦の突き刺すような滑りの現象は、振動と同様の効果があって、液中に圧力変動を与え、このことが結晶生成を促進する。またある間隔をおいて発生するのは、一度結晶が生成すると、その近傍の過飽和度は減少するからである。その他に、一度溶液中に結晶が生成すると分子間の親和力の作用によって、溶液中の溶質元素を結晶面付近に引きつけて、局部過飽和をつくり、過冷度を大きくすることが、結晶の発生を容易にすると共に逐次的に生まれる可能性にもつながるとの考えもある。

#### 1.2 過冷

##### 1.2.1 急冷による方法

液体から固体が晶出する温度については、一般には純金属は勿論、いろいろな元素を含む合金にも一定の温度が示される。大気中で、比較的ゆっくり冷却すると液体の純アルミニウムなら $660^\circ C$ の一定温度で固体となる。このときの凝固温度は平衡凝固温度と呼ぶことができる。しかし凝固条件を変えると、特に冷却速度を早くすると、その速度に応じて平衡凝固温度以下の温度で結晶が生成する。この両者の温度差を過冷度という。

冷却速度を早めるとなぜ過冷するかを考えると、液体構造の原子配列を固体構造に変えるためには時間を要するもので、微視的な結晶の核になるものができあがる極く短い時間にどれだけ温度が下げられるかによって過冷する大きさが決まることになる。

質量のある場合には、急冷による方法で過冷度を増大さ

せるには伝熱性のために、限度があり、過冷度による材料の特性変化を系統的に追求するには適さない。

表1 希土類 (REM) の主な成分 (mass%)

|     |     |     |     |     |      |
|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| C e | L a | N d | P r | S m | F e  |
| 4 6 | 3 5 | 9   | 4   | 0.5 | 1. 6 |

1.2.2 希土類元素による方法

希土類元素 (REM、表1) を溶銅に添加して、一回の溶解－凝固の処理法で炭素0.23mass%を含む約1.5kgの普通炭素鋼の溶銅を徐冷しても約100℃過冷させることに成功している<sup>2)</sup>。その際、REMを注入する管の材質、注入方法、注入量および溶銅を入れるるつぼの材質の選定が重要となる。特にREM注入管はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>55mass%、SiO<sub>2</sub>41mass%を含む磁性管が有効である。

これまで結晶生成には、結晶の生成を助ける何かが溶銅中に存在していることが知られているが、それがどのようにすればとり除くことができるかについては明確にされていない。

ここでのREM処理で、溶銅の酸素が減少することと、処理された溶銅から分離した反応生成物の中に含まれる元

素は溶銅と明確に相違していることが判明している。いずれにしても過冷度を100℃程度まで下げるまでの間に、結晶生成を助けるものが除かれていたことになる。ここで過冷中の溶銅の表面に酸素を吹きつけると、その瞬間に結晶を生成する。したがって結晶生成させる過冷度を、その材料が得ることができる最大過冷度の範囲内で自由に調節した銅が得られ、合金の種類による過冷銅の材料特性の関係が明らかになることが期待される。

1.2.3 過冷度と結晶組織変化

過冷度の小さい場合には、アルミニウムに銅を入れた合金でも、種々の元素が入っている銅でも、天からの手紙として知られる中谷宇吉郎が研究した雪でも、その結晶形態を支配する因子は限定される。合金では温度と濃度であるが、雪の場合はウサギの毛などの繊維のこぶを核発生に利用した温度と湿度の調整で人工的に美しい樹枝状品の結晶をつくり出している。

合金の過冷する度合いが大きくなると、生成する結晶は微細化し、ある限界の過冷度を越えると組織は一変して、液体の状態のものがそのまま凍結されたようになり、その後の冷却過程で過剰に含んだ成分が、アルミニウム－銅合金ではCuAl<sub>2</sub>化合物 (θ 相) の粒状のものが均一に分布して析出する (図1-(c))。銅では球状に近い黒鉛の安定した

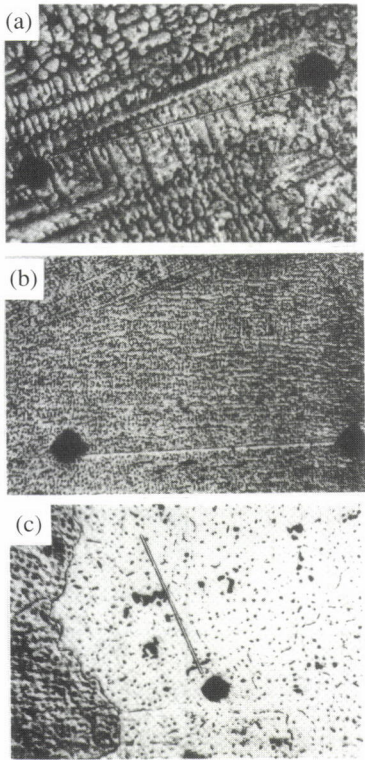


図1 アルミニウムに銅を4mass%添加した合金の過冷度と凝固組織変化 (a) ΔT=8℃：普通にみられる樹枝状の結晶組織で直線状の主軸に対してほぼ直角に側枝が見える (b) ΔT=31℃：やや過冷度が大きくなって結晶組織が微細化している (c) ΔT=138℃：結晶組織は一変して黒い斑点状の均一に分布する析出物 (CuAl<sub>2</sub>のθ相) が見える

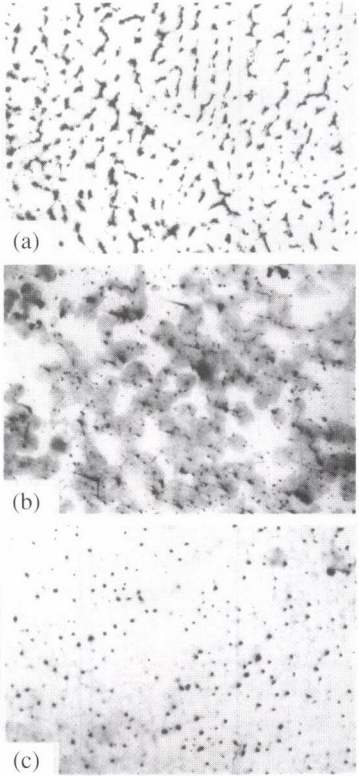


図2 希土類元素 (REM) を添加したFe-C合金の過冷度と凝固組織変化 (a) ΔT=60℃：結晶組織はかなり微細化している (b) ΔT=80℃：(a) と (c) の混在した組織になっている (c) ΔT=100℃：結晶組織が一変して球状の黒鉛が均一に分布析出している

析出物が見られる（図2-(c)）。

大きな過冷度をつくるためには、前述した希土類元素などを用いて、かなり大きな過冷が出る液体をつくり、それを徐冷するのではなく、冷却を早める方法を加えると容易になる。

### 1.3 均質核生成と異質核生成

液体から結晶が生まれるとき、他の力を借りることなく、液体の中で固体として安定に成長するための核をつくり、それが結晶として成長することを均質核生成という。このことは大変に厳しいことで、普通の質量のある凝固条件では起こり得ないことである。純アルミニウムの融点は $660^{\circ}\text{C}$ であるが、均質核生成するためには $130^{\circ}\text{C}$ 過冷が必要であり、鉄の場合は $295^{\circ}\text{C}$ の過冷となる<sup>3)</sup>。

ここで興味ある実験がある。若し液体金属の中に結晶生成を助ける物質が存在するなら、その含まれる数は有限であり、対象金属を分割して小さくして行くと、助ける物質の存在しないものもできると考え、それを実行して、加熱と測温ができる試料板の上に分割した球状の小試料をいくつも並べて溶かし、冷却する過程を上から顕微鏡でのぞくことによって、溶けた金属球の過冷する温度を把握している。温度の認知方法は液体から固体に変化するときに一瞬輝くことからできる。この方法で得られる最大過冷度は理論値とも一致している。

一方、現実の結晶生成は大きく過冷することなく生ずる。それは液体の中に含まれている固体粒子やるつぼの内面のでこぼこを利用して結晶生成エネルギーを小さくするからである。このような場合を異質核生成という。この場合の液体の中に含まれる固体粒子がすべて役立つものではなく、結晶の核となるものと原子配列が近似していることなどの条件の合致するもので、ぬれ性の良いものということになる。しかし結晶生成は単純ではなく、例えば液体と空気とるつぼの三接触点で結晶発生の有効な場所になっていることも興味ある現象である。さらに結晶の微細化を積極的に図るためにアルミニウムにチタンまたはチタンとボロンを添加することなどが行なわれて効果をあげているが、結晶微細化に関して、多くの合金に適用することが期待されるぬれ性の概念の前進が望まれる。

## 2 合金の凝固

### 2.1 溶質分配の利害-銅と半導体材料

純鉄（Fe）に少量の元素、例えば炭素（C）を加えたFe-C二元合金の炭素が溶質元素となる。

銅は鉄を基本元素として、多くの元素を含む多成分系の合金である。このような合金の液体から鉄原子を基本とす

る構造の結晶が生まれるときに、原子半径の異なることなどがもとで、液体から固体に変るとき溶質の移行が、同一濃度としてではなく、一般には制限を受け、溶質濃度の低い結晶を晶出する。この現象は銅塊をつくるときに成分元素が偏析するもとなる。

一方、半導体特性を示す、シリコン（Si）などの純度の高い単結晶をつくるときには、これに含まれている不純物の溶質は、凝固の末期に溶質が濃化することを利用して、この部分を切り取ると、材料の純度を相対的に上げることになり、この純化現象を繰り返すことによって、従来の再結晶法では到達できない高々純度のものが得られる。

### 2.2 平衡凝固と非平衡凝固（実際の凝固）

平衡凝固とは合金の液体が温度が降下して、結晶を晶出する温度に達したときに、過冷することなく、結晶が生成し、この共存する液体と固体の溶質が充分拡散して、両者の平衡が保たれる制御された凝固である。この場合の温度と基本元素に加える溶質元素濃度をもととして、結晶生成における溶質の液体と固体への分配を示す平衡状態図は、二元合金のように比較的単純な場合については実験的に求められ、理論的には熱力学、統計力学によって明らかにできる。

二元合金が平衡凝固する場合の溶質の挙動を平衡状態図の模式図（図3）によって説明する。

A成分100%（融点 $T_0$ ）のものにB成分が $C_0\%$ 合金されたとする。その組成で完全な液体状態のものが温度 $T_1$ までゆっくり降下すると結晶が晶出する液相線に達し、過冷することなく、 $C_s$ の溶質濃度をもつ微小な結晶が生まれる。この際の $C_s/C_0$ の比を平衡分配係数（ $K_0$ ）という。

さらに温度が降下して、 $T_2$ になったときの液体と固体（結晶）の存在割合は、 $ab/ac$ 、 $bc/ac$ となり、液相率、固

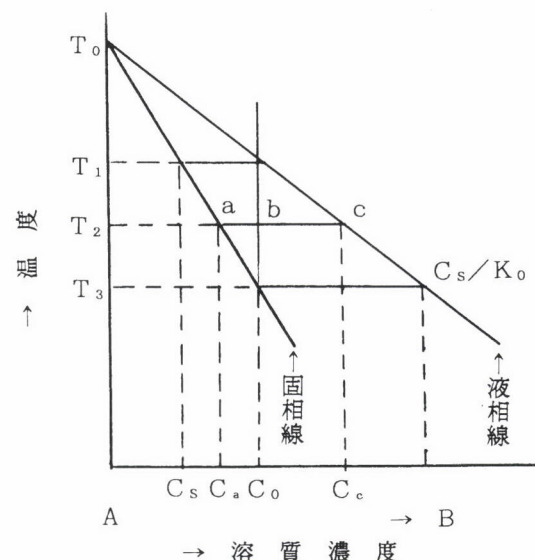


図3 平衡状態図の説明  
横軸は母体元素Aに溶質となるB元素の添加濃度を示す

相率である。未凝固の液体の溶質濃度は $C_c$ となり、固体の溶質濃度は $C_s$ となる。 $T_3$ まで温度が降下すると全部が固体となり、初期の液体の溶質濃度と一致する $C_0$ となる。その最終の液体の溶質濃度は $C_s/K_0$ で示される。これらの関係は、液相線、固相線が直線となるときに成立する。

この結果から見れば最終的には溶質元素の偏りはなく、偏析は生じないことになる。このようになるのは、液体の溶質濃度が変われば、晶出する結晶の溶質濃度も変化し、それと同時にそれまでに晶出している結晶溶質濃度も、そのときに晶出する結晶溶質濃度に一致するように液体からの溶質の移行と結晶内の拡散とによって調整され、晶出した結晶のすべてが、界面の結晶と同じ溶質濃度に保たれるように変化するためである。

一方、非平衡凝固とは冷却速度が早くて、溶質の拡散、特に液体より困難な固体内の拡散が抑制される場合である。実際には平衡凝固とはかなり異なり、拡散の早い極一部の元素を除き、結晶の晶出時に含まれる溶質濃度に近い状態に保持された溶質分布が得られる。その両者の関係をアルミニウムに銅を4mass%入れた合金を例にして図4にて説明する<sup>4)</sup>。

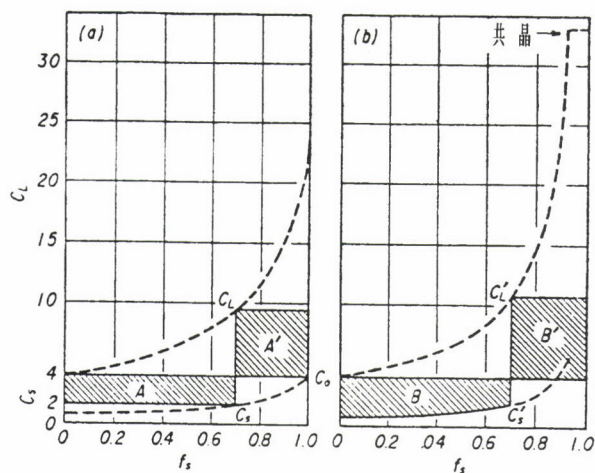


図4 平衡凝固 (a) および実際凝固 (b) の固相率 ( $f_s$ ) 増加による液体の溶質濃度 ( $C_L, C'_L$ ) と固体の溶質濃度 ( $C_S, C'_S$ ) 変化

平衡凝固 (a) したときの固体の溶質濃度の軌跡は破線で示した  $C_S$  であり、最初に晶出した結晶の銅の溶質濃度は 0.69 ( $K_0: 0.174$ ,  $C_0: 4\text{mass}\%$ ) であり、晶出する結晶に含まれる溶質量が少ないので、徐々に液体の中に溶質が濃化して行く、その軌跡が破線の  $C_L$  であり、 $C_L$  の変化に応じて晶出する結晶の溶質濃度 ( $C_S$ ) も増加する。

固相率 ( $f_s$ ) 0.7のところでは、 $C_L$ は約9mass%で、 $C_s$ は約2mass%となり、それまでに晶出した固体はすべて2mass%となっていることを意味する。初期の平均溶質濃度は4mass%であるので、不足分はAの面積となり、その分、液体のA'に保有されていることになる。最終凝固では、拡散が充分に行われているので、全部が初期溶質濃度 ( $C_0$ )

の4mass%となって凝固を完了する。

実際凝固 (b) については、冷却速度が早くて、溶質の拡散が完全に抑制される場合についてのべる。凝固進行につれて晶出する結晶の溶質濃度  $C_L^s$  の変化は、凝固後の試料に分布する溶質濃度と一致する。特に固相内拡散が抑制されるために、例えば  $f_0.7$  までは固相に移行した溶質量は少なく、補うべき溶質量の関係は (a) と比較すると  $A < B$  であり、その分、液相への溶質の濃化が促進され、 $A' < B'$  となる。したがって  $C_L^s$  変化は凝固の後半に大きくなって、平衡凝固 (または徐冷) した場合には晶出しない、共晶 ( $Al+CuAl_2$ ) が生成することになる。

この非平衡凝固の関係を平衡状態図と関連して理解することは凝固現象を理解する上で大切なことである。

この両者を結びつける考え方のポイントは実際凝固の  $C'_S$  の扱い方である。平衡状態図が成立している関係は、液体と固体の溶質濃度は平衡分配係数 ( $K_0$ ) に対応して一定に保たれていることである。実際凝固では未凝固の液体の溶質濃度 ( $C'_L$ ) は拡散し易いので、平衡凝固と同じように凝固進行過程で均一に変化すると見られるが、晶出した固体全体の  $C'_S$  は均一ではない。したがってそのままでは両者を対応させて状態図上に示すことはできない。そこで、ある固相率までの固体の溶質濃度分布の平均値をとって見

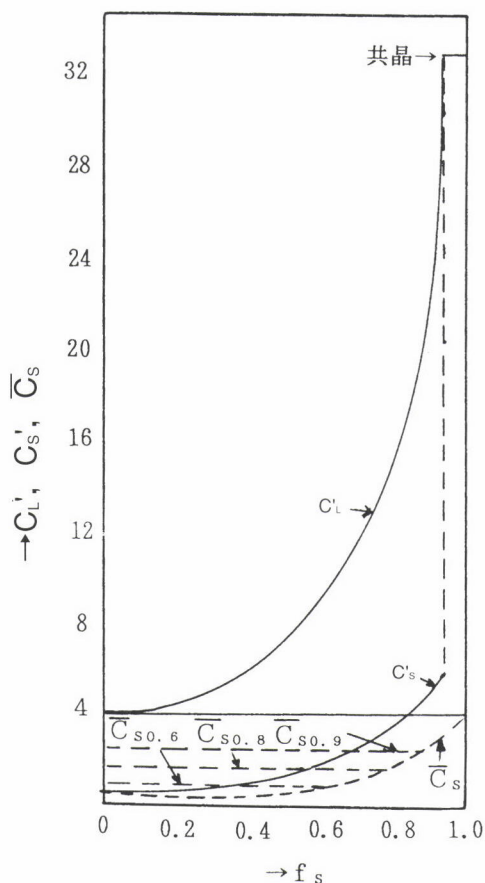


図5 実際凝固を平衡状態図に適合させる $\bar{C}_{\text{sf}}$ の求め方  
(アルミニウムに銅4mass%を含む合金例)

掛上の平衡値を求める。これを $\bar{C}_s$ とする。この $C_L$ 、 $C_s$ 、 $\bar{C}_s$ の三者の関係を図5に示す。ここで例えば固相率0.6、0.8、0.9の平均固相溶質濃度は破線のレベルの $\bar{C}_{s0.6}$ 、 $\bar{C}_{s0.8}$ 、 $\bar{C}_{s0.9}$ となる。この図の $C_L$ 濃度を基準として、それに対応する $\bar{C}_s$ の濃度を平衡状態図上に示すと $\bar{C}_s$ の軌跡が得られる。アルミニウム-銅合金の平衡状態図の図6上に銅4mass%を含む合金の実際凝固に近い、冷却速度が早くて拡散が抑制されるとききの $\bar{C}_s$ の軌跡と、それにとまって、平衡凝固では生じない共晶が生成する関係を示した<sup>5)</sup>。共晶が出るまでに晶出する初晶 ( $\alpha$  相) の割合は2-3/1-3で、共晶量 (Al+CuAl<sub>2</sub>) の割合は1-2/1-3となる。銅4mass%の溶質含有量の場合には、約7.5mass%の共晶が生成する。

さらに図6に示した $C_L$ 、 $C_s$ 、 $\bar{C}_s$ の三者の凝固過程の関係を説明する。はじめの $C_0$ 濃度の合金が液相線 ( $T_0$ ) に達すると平衡状態図にしたがって $C_{s0}$ の初晶を晶出する。さらに温度が降下して $T_1$ になると液体の溶質濃度は $C_{L1}$ となり、それより晶出する結晶の溶質濃度はC点で示されるが、これまでに凝固した部分の溶質は、拡散が抑制されて、晶出した状態に保持されているため、平均値としては、C点濃度より少ないd点濃度となる。その際に共存する液体と固体の量的な関係は平衡凝固のときは、液相線と固相線の間のbc/ac、ab/acとなるが、実際凝固では液相線と $\bar{C}_s$ との間のbd/ad、ab/adの関係で示される。すなわち平衡凝固のときより液相量の残留が多くて、凝固が進んでいないことを意味する。平衡凝固なら $C_0$ の降下線と固相線との交点のe点で凝固が完了するものが、共晶が晶出する2点まで降下することになる。このように溶質の拡散の程度は凝固現象を大きく変化させることになる。しかし、鉄に炭素を加えた場合のように、炭素原子の半径が鉄に比して小さく、鉄の結晶格子の鉄原子との置換ではなくて、その格子間位置に

入る侵入型固溶体をつくるときには、拡散が速いので、冷却速度が速くても均一化が進み易い。

### 3 固体と液体の共存層

#### 3.1 凝固遷移層

二元平衡状態図の液相線と固相線に凝固過程の凝固初期の温度分布 $G_1$ と凝固後期の温度分布 $G_2$ を重ね合せて示したものが図7である。凝固開始温度 $T_L$ と終了温度 $T_s$ にはさまれる凝固区間は $G_1$ に対しては $Z_1$ 、 $G_2$ に対しては $Z_2$ となり、温度勾配がゆるやかになる凝固後期では凝固区間は拡大する。図8は銅の凝固開始点と凝固終了点の鋳型壁内面からの動きを示したものである。凝固時間と共に遷移する凝固開始点と凝固終了点との間の区間を凝固遷移層と呼ぶ。冷却速度の速い金型では凝固遷移層はせまく、砂型では凝固

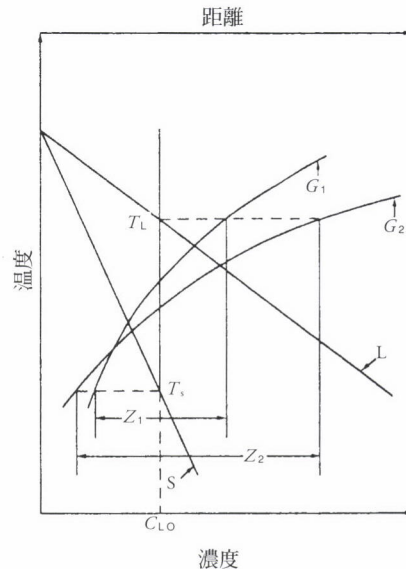


図7 二元平衡状態図による凝固初期と凝固後期の温度分布と固体と液体の共存層（凝固遷移層）の幅の変化の説明図

$G_1$ : 凝固初期の温度分布  $G_2$ : 凝固後期の温度分布  
 $Z_1$ : 凝固初期の遷移層の幅  $Z_2$ : 凝固後期の遷移層の幅  
 $T_L$ : 凝固開始温度  $T_s$ : 凝固終了温度  
 $C_{L0}$ : 平均溶質濃度  $L$ : 液相線  $S$ : 固相線

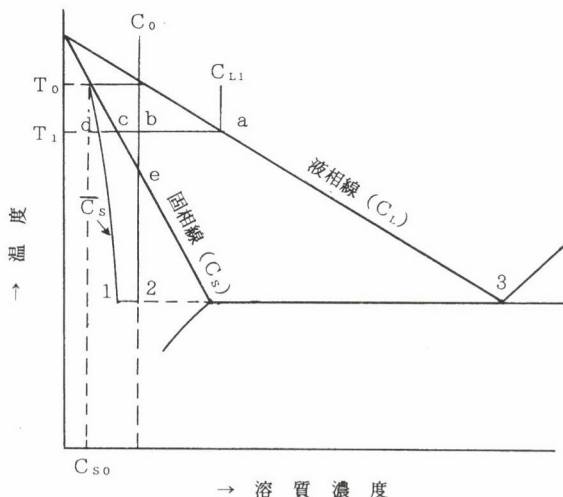


図6 実際凝固過程の平衡状態図上での説明

$C_0$ : 合金のはじめの溶質濃度  
 $\bar{C}_s$ : 実際凝固過程の平均固相溶質濃度変化  
 (アルミニウム-銅二元系例)

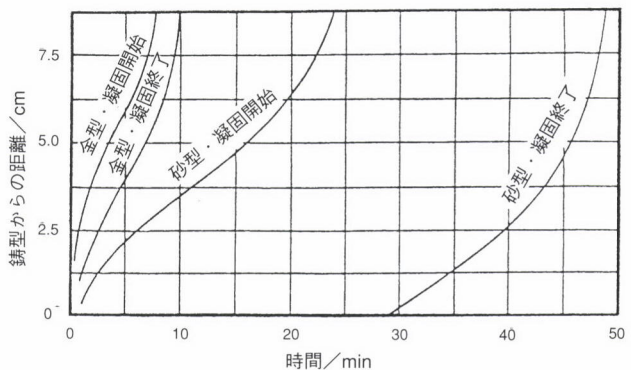


図8 0.6mass%炭素鋼の金型および砂型における凝固開始線と凝固終了線の推移 (175mm×175mm)

初期より大きく広がる。この凝固遷移層の広がり、は、鑄型の熱伝導率、合金の平衡状態図の液相線と固相線の温度落差、合金の熱伝導性、合金の凝固温度などに影響される。

一般に、この凝固遷移層を固相率0-0.3の最前線 ( $q_2$ 層) と固相率0.3-0.67の中間領域 ( $q_1$ 層) と固相率0.67-1.0の最終段階 (P層) の三つに分けられる<sup>6)</sup>。この分類した内容を説明すると、結晶が液体から生まれて液体の中で独立して存在している段階が $q_2$ 層であり、結晶が発達して隣同士が手をつなぎ、固定されるが、その間にある液体は自由に流動することができる段階を $q_1$ 層とし、P層は結晶がさらに発達して、結晶間に分散した液体は閉じこめられて流動することができなくなり、見掛的には固相のような状態の領域である。

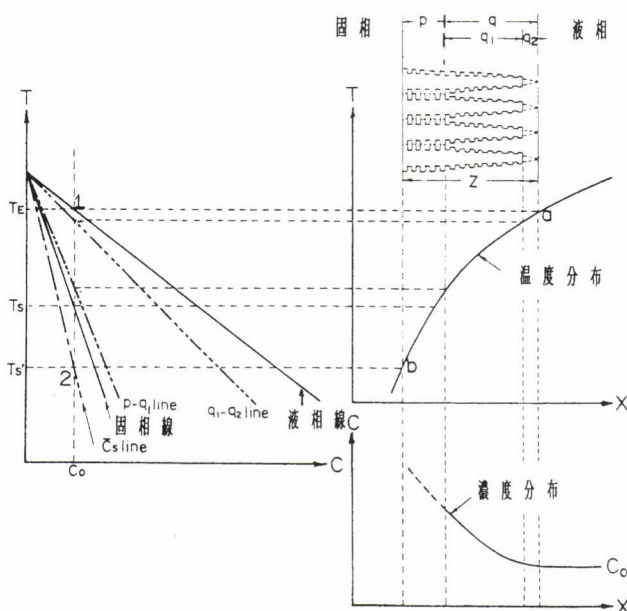


図9 平衡状態図 (左側)、実際凝固 (平衡と関連づけて左側)、鑄塊内の温度分布 (右側中央)、凝固遷移層の分類 (右側上段) とその層内の液体の溶質濃度分布 (右側下段) の関係

図9は、凝固遷移層を温度分布との関係で、模式的に示している。左側の図は、二元平衡状態図上に実際凝固における $\bar{C}_s$ 軌跡と $q_1$ - $q_2$ 境界の固相率0.3と $p$ - $q_1$ 境界の固相率0.67を示している。右側の中段は鑄塊内の温度分布、下段は凝固遷移層内の溶質の濃度分布を表わしている。例えば、Al-2mass%Cu合金とすると、 $C_0$ の線の1の位置で凝固を開始し、2の位置 (固相線ではなく $\bar{C}_s$ との交点) で終了し、その温度レベルを右側に伸ばして鑄塊内の温度分布と交叉させると、凝固の開始位置aと終了位置bが決定できる。その幅が凝固遷移層となる。

$q_2$ 層と $q_1$ 層の境界固相率は、鑄塊の結晶組織によって変化し、冷却速度が速くて、結晶同士が柱状に並列して形成される柱状晶組織では小さく、冷却速度がゆっくりで、独立した結晶の発生が多い、等軸晶組織の場合には大きい。柱状晶と等軸晶の混在する、一般的な組織では0.3程度で

ある。 $P$ 層と $q_1$ 層の境界固相率は、通常0.67程度の値が適切であるが、鑄塊の中心部のように結晶組織の乱れる場所では決めがたい。

### 3.2 鑄造合金の流動性、強度形成、割れ感受性

$q$ 層と $P$ 層の長さは、流動性、強度形成および割れ感受性に深く関係する<sup>4)</sup>。流動性の測定は一定温度で鑄込んだ金属が凝固するまでの間に、ときには複雑な鑄型でも十分にゆきわたることができるかどうかの能力を見極めるもので、それを決める基本的要素は $q$ 層の幅に依存する。溶けた金属が速い勢いで流れるときに、でこぼこの結晶の突起が流動を阻害するので、 $q$ 層が短くて、結晶が密に成長している方が抵抗が少なくてよい。

強度形成は凝固過程で、結晶が成長して互いに交叉し、連繋して試料全体として、外部からの力が加わっても抵抗を示すようになる時期を求めるもので、この状態は $\bar{C}_s$ の概念を導入して求めた実際凝固における $p$ - $q$ の境界となる。それより固相率が増加すると徐々に強度をあげて、完全に凝固する固相率1で強度が急上昇する。

割れ感受性は強度形成の $p$ - $q$ 境界から固相率1となる完全凝固するまでの区間の長さが重要な因子となる。この区間は液体を共存しているため、強度的に弱く、区間が長い程、結晶間に分離が生じ易い。したがって、肉厚の差のあるものや、形状の複雑な場合の凝固過程では、収縮の仕方に差が生ずるための熱応力を受け易いので、区間の長いものを取り扱うときには、凝固条件を十分に検討しなければ、凝固過程で割れてしまうことになる。

### 3.3 結晶間偏析にもとづくマクロ偏析の発生源

凝固後の鑄塊の切断面について、結晶の発達形態や成分元素の偏析の状況などが検知できる。結晶が生まれ、成長する過程は主に樹枝状に主軸が前進して一定間隔をおいて側枝を出して発達する (図1の過冷度の小さい場合)。同時に前述したように溶質の分配が行なわれて、結晶の側枝の間に溶質成分が濃化する。これがミクロ偏析となる。一方、樹枝状結晶 (デンドライト状結晶) は冷却速度が遅くなると、主軸の並列的な成長が乱れて隣接する結晶間に空間ができて、その空間が溶質濃化液の溜り場になる。かかる凝固時期は $q_1$ 層の発達段階であり結晶は固定されはじめるが、その間の液体は自由に流動できる領域であり、かつ $q_1$ 層は固相率約0.3から約0.7まで結晶成長するため、その間に、溶質元素は平衡分配係数にもとづいて液体と固体に分配され、デンドライト間の液体に溶質が濃化する。この濃化する溶質元素の種類によっては、もともとの液体の密度を軽くしたり、重くしたりすることになる。そのため $q_1$ 層が $P$ 層に移行するまでに、時間的に余裕があるときには、

結晶間の液体が浮上または沈降する現象が生じ、溶質が濃化した液体の流動の軌跡が、凝固後に棒状などの体積を有する有害なマクロ偏析を形成することになる。したがって、凝固条件によっては、材料特性のみでなく、予測される $q_1$ 層の移行速度にもとづく、偏析上の要素も考慮に入れた、成分元素の総合的な調整をすることが、健全な鋳塊をつくるために必要なことである。

## 4 健全な鋳物をつくるポイントは給湯ルートの確保

合金鋳塊の凝固過程では一般に液体—固体変態にともなう体積減少（初晶の晶出段階では低炭素鋼は約4%、アルミニウム—銅3mass%は7.5%）を主な要因として、さらに液体、固体の温度降下による体積収縮も加わり、それを補うために、凝固進行速度に応じた給湯を常に必要とする。必要な給湯が得られがなくなると、引き込むための負圧が増大して、気孔の核生成負圧値を越えると気孔が生成し、鋳塊の健全性を阻害する大きな要因となる。したがって温度が降下して結晶が成長する過程で必要とする給湯の状況を明確に知っておくことが大切である。

円柱状鋳型の側面より冷却したアルミニウムにシリコン3mass%を合金した800gの試料について、凝固過程の液体と液体—固体の共存層（ $q$ 層と $P$ 層に区分）および晶出した固体の三者の温度降下による体積収縮と液体—固体変態にもとづく体積収縮とに要する給湯量とを分別して、全体

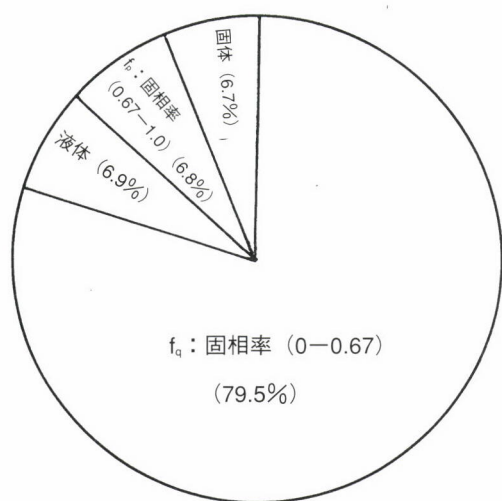


図10 凝固過程の収縮補填の給湯の必要度

固体：凝固開始から終了までの温度降下にもなう固体の体積収縮  
 液体：凝固開始から終了までの温度降下にもなう液体の体積収縮  
 $f_0$ ：固相率0から0.67までの液体—固体変態にもなう体積収縮  
 $f_0$ ：固相率0.67から凝固終了までの液体—固体変態にもなう体積収縮

の給湯量に対する割合で示したのが図10である。

凝固過程の液体および固体自体の温度降下による収縮分の給湯割合は6.9%と6.7%であり、さらに固相率0.67-1.0の $P$ 層も前二者と同様の6.8%で、見掛上、固体と同じような挙動を示し、給湯できない状態になっている。

給湯を最も必要とする時期は、凝固初期から固相率0.67までの範囲の $q$ 層領域を通過するときである。したがって、この時期に必要な給湯が急速、かつ連続的に行える補給ルートが確保されていなければならない。

給湯源としては、鋳塊上部にもうける押湯、または鋼などの連続鋳造では、注入される溶湯金属である。押湯でも、注入溶湯でも、給湯を必要とする場所にとどくまでのルートが固相率0.4以上になると、その層内を通過する液体の透過率<sup>2)</sup>（例えば、井戸に水の溜まり易さは、砂礫の間を水が通ってくるので、その層の緻密性が関係する。これを透水性と呼ぶ。金属では砂礫のかわりに結晶成長層が対応し、その発達状況に關係する。）が低下して、通りがなくなり、給湯能力が低下し、負圧が増大して、その結果としてパイプ、気孔、ザク巣などの欠陥発生の最大の要因となる。

## 5 おわりに

溶銅をより適切な状態で凝固させるためには、伝熱、対流、結晶生成形態などの知識の他に固体と液体とが共存する層の動的な物性変化などについても知識を深めると共に、鋳造する溶銅の性状を知り、かつ凝固後の材料の加工や熱処理工程および使用目的などをも把握していることが必要である。

### 参考文献

1. B. Chalmers : Principles of Solidification, (1964), p. 87 (John Wiley and Sons)
2. T. Takahashi, M. Kudoh, K. Ohsasa and J. Tanaka : Trans. ISIJ, 27 (1987), p. 936-939
3. D. Turnbull : J. Appl. Phys., 21 (1950), p. 1022-1028
4. 第110・111回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編：鋼の凝固と鋳造プロセスの最近の進歩, (1986), p. 18-19
5. 高橋忠義, 工藤昌行：日本金属学会会報, 11 (1972), p. 601-603
6. 第4回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編：凝固に関する基礎的諸問題, (1969), p. 22-29
7. 高橋忠義, 工藤昌行, 永井慎一：鉄と鋼, 68 (1981), p. 623-632

(1995年12月25日受付)