



入門講座

鋼の凝固入門-3

凝固現象の基礎と数理Ⅲ：多相成長

Fundamentals and Theories of Solidification Phenomena: Multi Phase Growth

大笹憲一

Kenichi Ohsasa

秋田大学 大学院工学資源学研究科
教授

1 はじめに

二元系以上の実用合金の凝固では多相凝固が生じることが一般的であり、生成する組織が合金材料の機械的特性を規定するので、合金の凝固過程での多相成長の機構を理解することは重要である。一般に実用合金の凝固過程で重要な多相成長は次のように分類される。1. 固相-気相成長（ガス気孔）、2. 共晶成長、3. 包晶成長、4. 偏晶成長。今回は紙数の関係で、共晶成長と包晶成長について概略を解説する。多相凝固に関しては多くの優れた教科書¹⁻⁹⁾中に記載されているので、詳細はそれらを参照されたい。

2 共晶成長

共晶 (eutectic) の語源はギリシャ語で eu + tektos (容易に + 溶ける) で、実用合金の多くは共晶合金である。共晶合金は鋳物、ろう付などで重要な役割を演じるが、その理由は共晶合金には次の特徴があるからである。

1. 融点が低く、2. 粘性が低いので铸造性に優れる。3. 第2相あるいは第3相の晶出で機械的特性が向上する。また、共晶合金は天然の複合材料と称されることもあり、さらに通常の複合材料とは異なり、リサイクル時には溶解するだけで元の組成の液相にもどすことが出来るので、SiCのような強化繊維材の処理に困ることがなく、エコ材料としても期待されている。

2.1 共晶組織の分類

多相凝固が共晶合金の特徴であり、現在までに最大4相が共存する共晶組織が報告されている。しかし実用上重要な共晶合金の大部分が2相合金であるので、ここでは2相成長に限定する。現在までにその形態に基づいて多くの共晶組織の分類法の提案が行われており、少し煩雑で統一的な分類法は

存在しないように思われる。ここでは共晶の成長機構に基づいて分類する。共晶の成長機構は次の二つに大別される。

- 1) カップル成長 (coupled growth)
- 2) 分離共晶成長 (divorced growth)

1) のカップル成長は2相相互間で拡散による溶質のやりとりを行い、助け合って成長するケースで、2) の分離共晶は一つの相の体積分率が極めて小さいケースで生じる現象で、2相が勝手に成長するケースを指す。本解説では紙数の関係で、カップル成長について説明する。上記の分類に加えて、共晶の成長形態から規則共晶と不規則共晶組織という分類が一般に行われている。1) のカップル成長共晶の形態を規定する因子として次の分類も良く用いられている。

- I：非ファセット／非ファセット共晶 (nf/nf)
- II：非ファセット／ファセット共晶 (nf/f)
- III：ファセット／ファセット共晶 (f/f)

IとIIは実用合金でよく見られる組み合わせであり、IIIは実例が少なくあまり研究されていない。形態がファセットになるか、非ファセットになるかの基準は溶融エントロピーで、無次元化エントロピー $\Delta S/R$ (R は気体定数) が一般に2以下で非ファセット、2以上でファセットになる。共晶の形態を規定するもう一つの要因は2相の量比である。図1に示すように nf/nf で量比が 0.5 : 0.5 に近ければ規則形態の層状組織 (Regular lamellar) が一般に形成する。(代表例は Pb-Sn 系) 経験則ではあるが、第2相の量が 0.28 以下では繊維状になる。もし相の一つがファセットであれば (nf/f)、形状は一般に不規則形状となる。両相の体積比が近い場合には不規則形状の層状となり、第2相の量が比較的少ない場合にはファセット形状の繊維状組織となる。第二相の量が少ない場合の形態を

規定するのは2相間の界面エネルギーで、界面エネルギーを最小にする方位関係が成立し、共晶形態が規定される。

2.2 共晶のカップル成長

図2に非ファセット／非ファセットで共晶反応が生じる仮想的なA-B二元系合金状態図を示す。共晶相が核生成、成長するためには過冷が必要で、 C_E の共晶組成の液相が共晶温度から過冷した状態を考える。この状態では α 相も β 相もそれぞれの延長した液相線温度から過冷しており、どちらの相が核生成してもおかしくない。今仮に α 相が核生成・成長したとすると付近の液相は破線で示す α 相の延長した液相線に沿ってB成分の濃度が高い状態になる。この液相は α 相の液相線に対しての過冷度は減少するが、 β 相の液相線に対しては過冷度が増加するので、いずれ β 相が核生成する。 β 相が成長すると液相濃度は左に変化し、 α 相に対する過冷度が

増加するので α 相が再び出てくる。これを繰り返すことにより、 α 相と β 相の層状組織が生成する。この層状組織が成長する時、 α 相の前面ではB成分、 β 相の前面ではA成分が濃化するので、図2に示すように成長方向に垂直な方向にA成分とB成分の拡散が行われる。この相互拡散のバランスがうまく保たれれば層状成長が成立し、カップル成長 (coupled growth) と呼ばれる。図3はこの横方向の拡散における成長方向と成長方向に垂直な方向の濃度分布を示したものである。もし α 相あるいは β 相が単独で成長している場合、成長方向に広い拡散境界層が出来るために、拡散律速で大きな成長速度を得ることが困難な状況になる。しかし α 相と β 相が接触してカップル成長している時、成長方向に対して横方向の拡散が可能になり、この場合拡散距離と濃度差が小さいことから、速やかな成長が可能になる。

図4はカップル成長している α 相と β 相の固液界面形状 (図4- (1)) および前面液相内の溶質濃度分布 (図4- (2)) を示している。 α / β 相界面の界面張力 (界面エネルギー) および固液界面エネルギーの間のバランスで、 α / β 界面近傍の α / L 界面、 β / L の界面は正の曲率を有している。短いラメラ間隔と金属の高い熱伝導率を考慮すると界面の温度 $T^* = \text{一定}$ で次式で表される。

$$T^* = T_e - \Delta T_c - \Delta T_r \quad \text{..... (1)}$$

ここで T_e は状態図の平衡共晶温度、 ΔT_c は液相の溶質濃化による溶質過冷、 ΔT_r は曲率過冷 (Gibbs-Thomson効果) である。(カイネティック過冷、および熱的過冷は無視する。) 図4- (2) の濃度分布に対応する溶質過冷 ΔT_c と曲率過冷 ΔT_r の関係が図4- (3) に示されている。界面で局所平衡が成立しているとする、(1) 式に従い溶質濃度による過冷 (あるいは過熱) と曲率過冷の総和で温度が T^* になる必要がある。 α

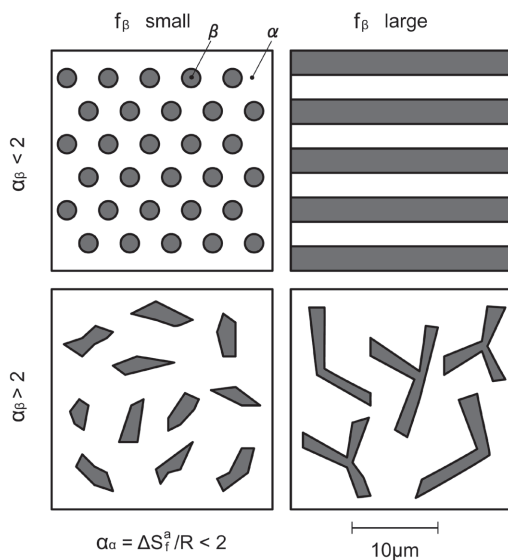


図1 二元共晶の形態、白色相が α 相、着色相が β 相

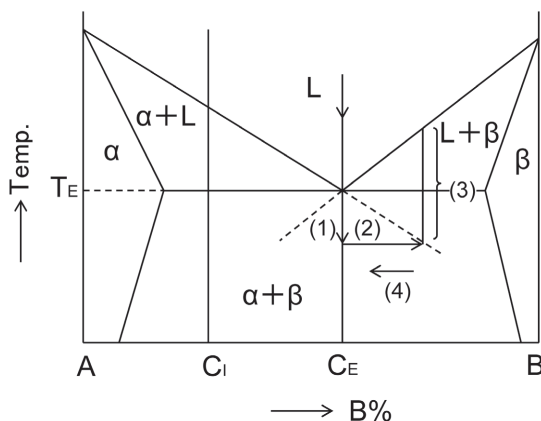
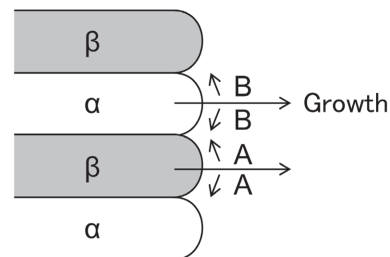


図2 仮想的共晶凝固の状態図

(1) α 相が核生成する (2) α 相成長により液相内のB成分が濃化する (3) β 相の液相線からの過冷度が增大する (4) β 相が核生成、成長して液相内のA成分が濃化する



相の界面では正の曲率が成立するが、幅が比較的広い β 相の界面では長い拡散距離により、中央部の溶質濃度が高くなる傾向があり、溶質過冷により界面温度は T^* よりも低下するケースが生じる。これを補償するために β 相の中央部は負の曲率を持った凹面形状になる必要がある。このような凹形状の共晶形態は実験により実際に観察されている¹⁰⁾。このように曲率過冷に伴う溶質濃度分布下で、拡散律速によるカップル成長が生じる。現在までにまでにいくつかの層状カップル成長の数理モデルが提案されている。

2.2.1 Jackson Huntモデル

共晶成長のモデルはパーライト成長のモデルに端を発し、その後共晶成長理論へと発展していった^{1,11,12)}。これらのモデルは共晶ラメラ間隔 λ 、成長速度 V 、固液界面の過冷度 ΔT

の間の関係として $\lambda^2 V = \text{一定}$ 、 $\Delta T / V^{1/2} = \text{一定}$ といった基本的関係を確認している。JacksonとHuntは図4に示した曲率過冷を考慮し、次式の定常拡散方程式を解くことによりラメラ共晶の成長についての詳細な理論解析を行った¹⁰⁾。

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{V}{D} \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \dots\dots\dots (2)$$

境界条件は

$$\begin{aligned} z = \infty \quad C &= C_0 \\ x = 0, \lambda/2 \quad \frac{\partial C}{\partial x} &= 0 \end{aligned}$$

ここで、 C_0 は初期組成、 λ はラメラ間隔、 V は成長速度、 D

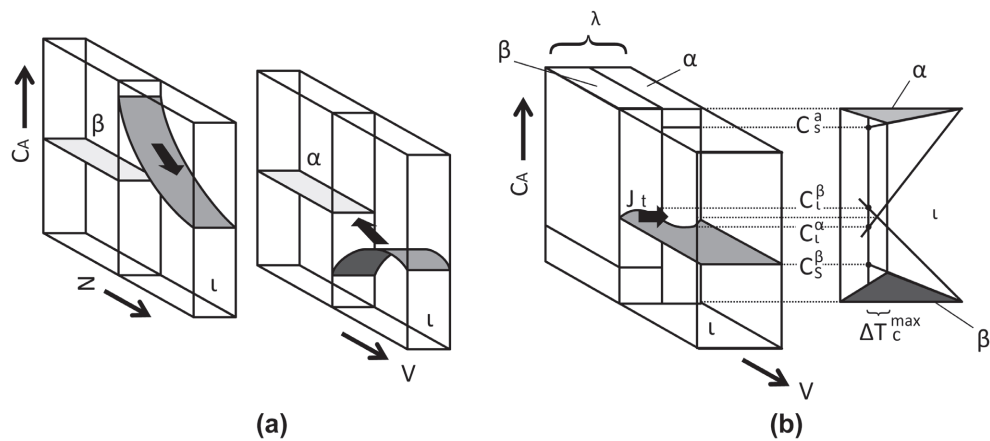


図3 共晶凝固時の液相内のA成分とB成分の拡散場³⁾

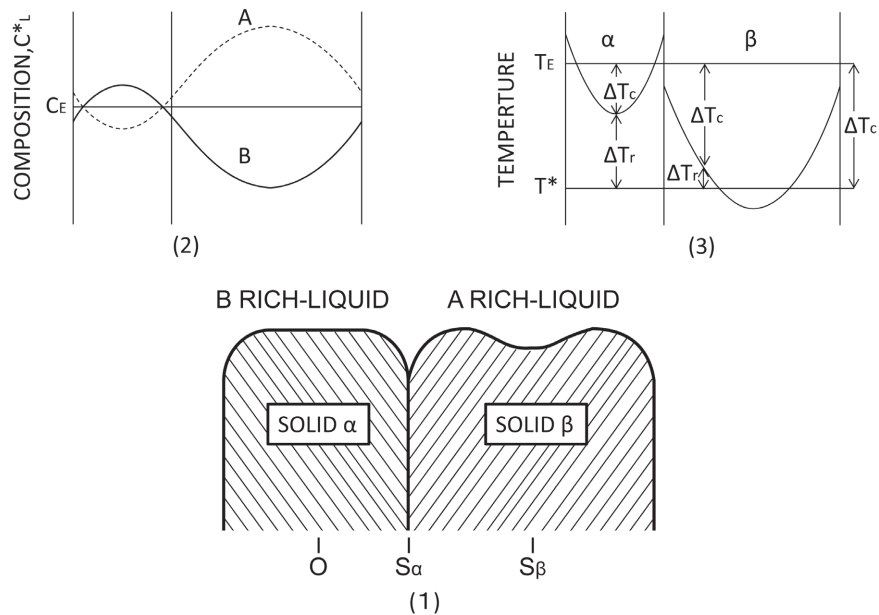


図4 共晶相前面の形態

は拡散係数である。上記の境界条件で (2) 式を解くと共晶ラメラ間隔 λ 、成長速度 V 、固液界面の過冷度 ΔT の間の関係として次の式が得られる。

$$\Delta T = K_c \lambda V + \frac{K_r}{\lambda} \quad (3)$$

K_c と K_r は定数で (3) 式右辺第1項は溶質過冷、第2項は曲率過冷に対応している。(3) 式の過冷度を最小にする過冷度で共晶は成長すると仮定し、極値条件より次式が得られる。

$$\lambda^2 V = \text{const} = \frac{K_r}{K_c} \quad (4)$$

これらの式の予測は実験結果と良く対応することが示されている。

2.2.2 Kurz Fisherモデル

Jackson Huntモデルの導出過程は複雑であるが、KurzとFisher³⁾ はJackson Huntモデルを簡略化して図4に示される曲率過冷を同様に考慮した条件下で、固液界面からの拡散量と共晶成長により排出される溶質量を等しいと置き、溶質過冷度を求めた。 $\Delta T_c = K_c \lambda V$ また、固液界面の曲率 K はラメラ幅の逆数 $1/\lambda$ に比例すると曲率過冷を求めると、 $\Delta T_r = K_r / \lambda$ を得る。これらの関係から、 λ の増加に対して溶質過冷は増加し、曲率過冷は減少する結果になる。(1) 式に従ってこれらの和を取ると (3) 式が得られ、 ΔT が求まる。成長速度 V を一定にしてラメラ幅 λ に対してこれらの過冷をプロットすると図5の様になり、 λ と ΔT の関係は求まる。

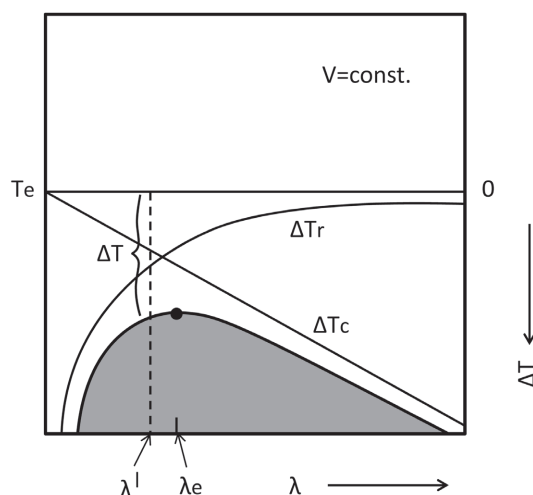


図5 共晶成長時の溶質過冷と曲率過冷の寄与。全過冷が最小の点で成長が起きる

しかしながら、実際にどの λ と ΔT の組み合わせが成立するかはこれだけでは分からない。これはデンドライト先端の曲率と成長速度との関係に類似しており、作動点 (operating point) の決定に中立安定化基準を適用したのに類似する。共晶の層状成長では、Jackson Huntモデルで述べたように、最小過冷 (最大界面温度) の点を作動点とすると実験と合うことが知られている。

2.2.3 不規則共晶成長

Al-Si系、Fe-C系のような非ファセット／ファセットの共晶系は一般に不規則共晶組織を形成する。不規則共晶の平均相間隔は前述のモデルで説明した層状カップル成長のラメラ間隔と比較して、極めて大きく、(3)、(4) 式に従わないことが実験的に観察されている。Kurzら^{13,14)} は不規則共晶成長のモデルを提案し、次のような機構で不規則共晶の相間隔を説明している。非ファセット／ファセット系では両相の界面エネルギーを小さくするような特定の方位関係で成長するために、成長方向を変化させることが困難で、図6に示すようにお互いの間隔を狭める (converge) 成長と、間隔が増加する (diverge) 成長が生じている。間隔が減少する成長では、図5に示す作動点 (最小過冷) よりも λ が減少すると曲率過冷が増加し、成長速度が減少するためカップル成長を続けることが困難となり先端曲率のより大きいファセット相の成長が止まり (termination)、非ファセット相のみの成長が起こる。間隔が増加する成長では拡散距離の増加に伴い各相の中心部前面の溶質濃度が高くなり、前述したように局所平衡を保つために先端形状が凹形状の負の曲率を有するようになる。しかしあまりに間隔が増加すると界面の温度を一定に保つことが出来なくなり、その時点で枝分かれ (branching) が生じる。この時の相間隔 λ_b が最大となり、図7に示すように最小過冷基準の λ_a と枝分かれによる最大間隔 λ_b の間の相間

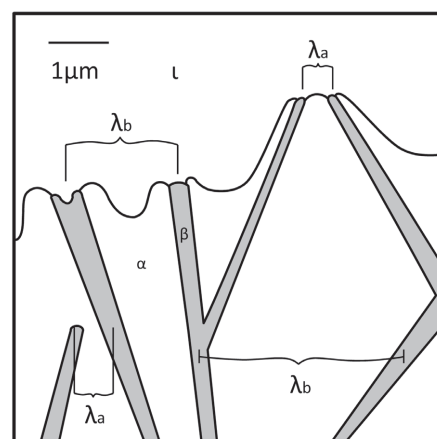


図6 不規則共晶の成長³⁾

隔でのみカップル成長が可能になり、その平均値は最小過冷基準の λ_a よりも大きくなる。

2.3 カップルドゾーン

平衡状態図からの予測ではすべてが共晶組織になるのは共晶組成のみの合金である。しかし、条件によっては亜共晶や過共晶でも全面的に共晶が得られることが実験的に知られている。ブリッジマン法などで一方向凝固を行う時、凝固速度が増加すると層状共晶、デンドライト先端の温度どちらも低下する（過冷度の増加）。同じ過冷度で層状共晶の成長速度がデンドライトの成長速度より大きければカップル成長により全面共晶組織生成が可能になる。これを図で表したのが図8で、図中の灰色の領域は全面共晶が生成出来る領域であり、

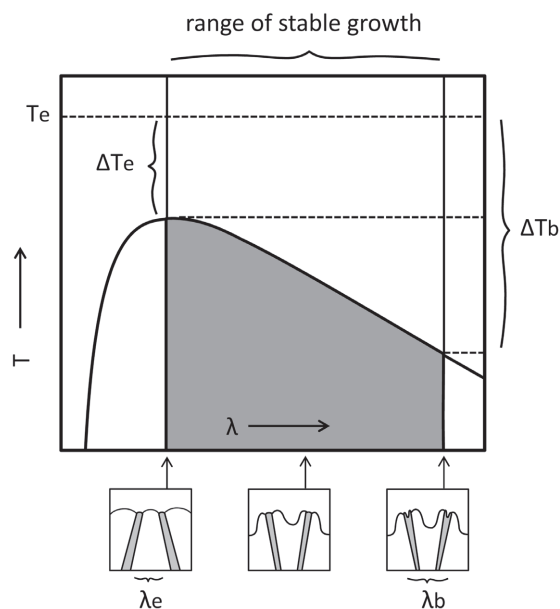


図7 不規則共晶のラメラ間隔調節機構³⁾

カップルドゾーン (coupled zone) と呼ばれる。図8 (a) は左右対称な形をしており、非ファセット／非ファセット系共晶で見られる形である。カップルドゾーンは一般に実験で決定されるが、共晶直下の上広がり領域は大きな温度勾配下で小さな凝固速度の一方向凝固実験での平滑界面凝固で観察されたものである。

非ファセット／ファセット系では図8 (b) に示すようにカップルドゾーンがファセット側 (β 側) に偏っている。そのために、共晶組成では大きく過冷すると全面共晶組織が得られないことが分かる。一方、共晶組成から β 側に大きくずれてもある過冷度範囲では層状共晶の成長速度が単相デンドライトの成長速度よりも大きいため、全面共晶が得られることを示している。このカップルドゾーンのずれは同じ過冷度ではファセット相の成長速度が小さく、非ファセット相とカップル成長させるためには β 相側に偏らせて β 側液相線からの過冷却を大きくしてやる必要があると考えると理解しやすい。

2.4 第3元素の影響

実用の共晶合金には不純物など、第3元素が含まれている。この場合の共晶の界面形態は平滑ではなく、しばしば図9に示すようにセル状態を形成し、コロニー組織と呼ばれている。セル形状が生成する理由は、第3元素が α 相と β 相に似たような割合で固溶した場合（平衡分配係数が近似している）、共晶の成長方向に第3元素の拡散境界層が出来ることにより、組成的過冷却が成長方向に生成し、平滑界面形態が不安定になるからである。図8 (a) のカップルドゾーンの高過冷領域は成長速度が大きく、組成的過冷却が発生しやすいため、条件によってはセルからさらにデンドライト状態の共晶が生成する場合もある。

以上、共晶成長について概略を説明したが、近年急速に進

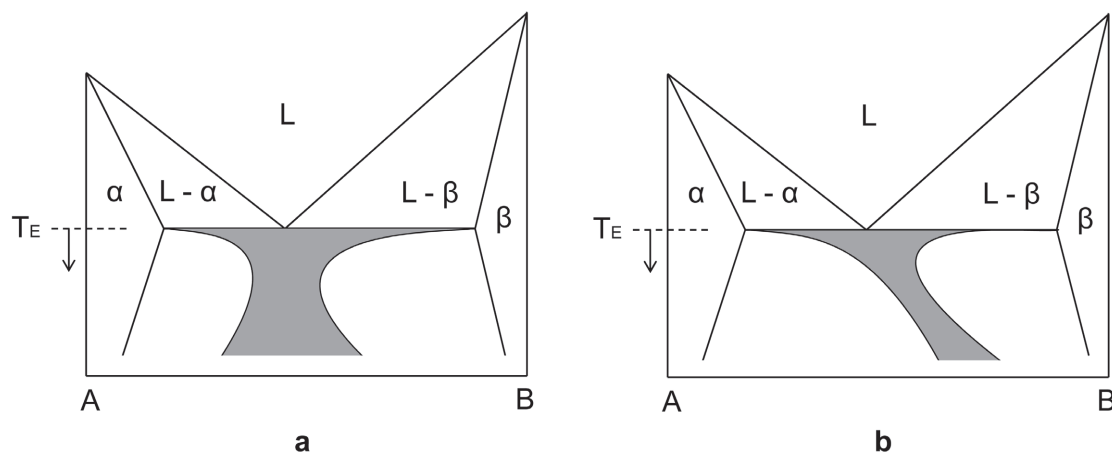


図8 共晶のカップルドゾーン

展しているフェーズフィールド法を用いた共晶成長の解析も行われ、実験結果と比較されている¹⁵⁻¹⁷⁾。

3 包晶成長

包晶凝固は合金やセラミック、有機材料の凝固で良く生じる現象で、特にFe-C系合金（鋼）の凝固では凝固組織形成に重要な影響を及ぼす。図10にFe-C系タイプの包晶反応が生じる二元系状態図の模式図を示す。包晶反応は二つの固相の液相線と固相線が同じ傾きを持っている場合、二つの液相線の交点で生じる。この系の包晶反応は状態図に従えば包晶組成では包晶反応 $L + \alpha \rightarrow \beta$ により包晶温度直下で β 単相に変化する。亜包晶では包晶反応終了後 $\alpha + \beta$ の2相組織、過包晶では $L + \beta$ の2相組織になる。しかし現実の包晶反応は変態が拡散に律速されるために、変態終了に時間がかかり、状態図で予想されるのとは異なる過程をたどる。

3.1 包晶反応

包晶凝固は一般に包晶反応（peritectic reaction）と包晶変

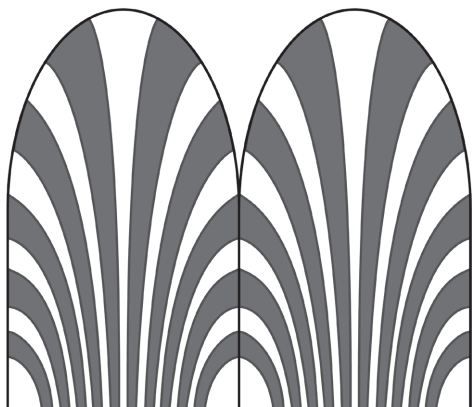


図9 第3元素の影響によるセル状共晶の模式図

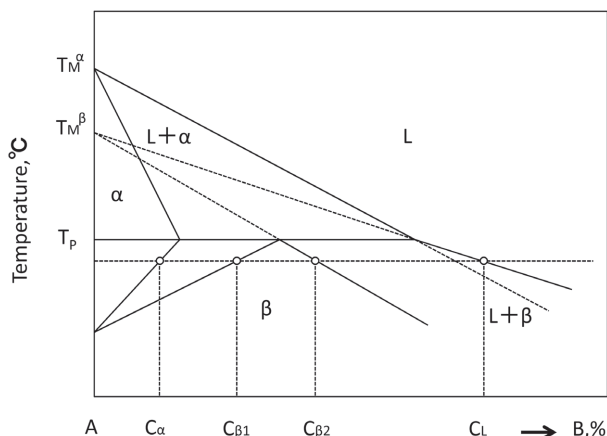


図10 Fe-C系タイプの包晶反応が生じる状態図の模式図

態（peritectic transformation）の二つに分離される¹⁸⁾。包晶反応には次の二つのタイプが考えられる。

- 1) β 相が α 相と接触することなく液相中に核生成、成長する。
- 2) β 相が α 相上で核生成し、 α 相と接触したまま成長する。

通常2)のタイプが一般的であり、Fe-C系タイプを例として図11に包晶反応と包晶変態を模式的に示す。包晶凝固は包晶反応で始まり、図11右側に示すように初晶 α 相と β 相および液相が三重点で直接接触している場所で進行する。包晶反応は液相 L と α 相が消失して β 相が生成する反応であるが、図11に示すように β 相が α 相に接触したまま液相に向かって生長し、排出された溶質が α 相に拡散し、 α 相が溶解するモデルが一般に考えられている。この場合の β 相の成長は液相内の溶質拡散に律速される。 α 相の表面がすべて β 相で覆われたとき包晶反応は終了し、その後の冷却に伴って β 相が液相中に独自に成長し、また β 相内を通る溶質の拡散律速により β 相が α 相に向かって成長する。このモデルに基づき、FredriksonとNysten¹⁹⁾は包晶反応の速度式を提案した。

近年金属の凝固過程の直接観察技術が進展し、共焦点走査型レーザー顕微鏡を用いたFe-C合金の包晶反応過程の観察²⁰⁾から、理論的予測よりも実験結果の方が包晶反応速度が極めて速いことが明らかとなった。この結果から鋼の包晶反応はCの液相中の拡散律速ではなく、他の機構が示唆された。例えば α 相から β 相への直接のマッシブ変態や β 相の液相への直接の成長などが考えられている。最近、マルチフェーズフィールド法によるシミュレーションにより、 δ 相、 γ 相、液相3重点の形態がFredriksonらのモデルとは異なり、包晶反応は実験値と対応する速度で進行するとする結果が示されている²¹⁾。

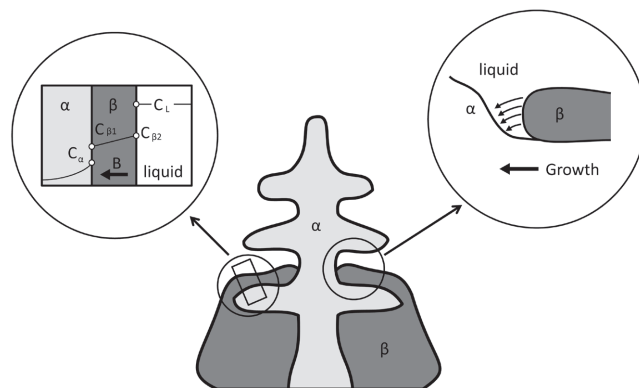


図11 包晶凝固の模式図

3.2 包晶変態

α 相の周囲が β 相で覆われた後は $L + \alpha \rightarrow \beta$ の反応は不可能となり、前述したように連続冷却過程では β 相が液相中に独自に成長し、同時に β 相中の溶質 (B 成分) の拡散により β 相の α 相中への成長が進行する (図 11 左側)。包晶温度以下で等温保持を行った場合、 β 相内の拡散により β 相は液相、および α 相に向かって成長する包晶変態が進行する。図 11 左側に示すように α / β 界面および β / L 界面では図 10 に示す Fe-C 系タイプの状態図に示される局所平衡濃度が成立する。 β 相内の溶質の濃度勾配により液相から α 相に向かって溶質の拡散が生じ、それに伴い β 相は液相と α 相に向かって成長する。 α / β 界面および β / L 界面の移動速度は拡散律速過程では次式で表される。

$$(C_{\beta 2} - C_L) \frac{dX_2}{dt} = (l/2 - X_2) \frac{dC_L}{dt} + D_\beta \frac{\partial C}{\partial X} \Big|_{X_2} \dots\dots\dots (5)$$

$$-(C_{\beta 1} - C_\alpha) \frac{dX_1}{dt} = -X_1 \frac{dC_\alpha}{dt} + D_\beta \frac{\partial C}{\partial X} \Big|_{X_1} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 C_L : 液相の溶質濃度、 $C_{\beta 2}$: L / β 界面の β 相の溶質濃度、 X_2 : L / β 界面位置、 l : デンドライトアーム間隔、 t : 時間、 D_β : 溶質の β 相内拡散係数、 $C_{\beta 1}$: α / β 界面の β 相の溶質濃度、 C_α : α 相の溶質濃度、 X_1 : β / α 界面の位置である。この解析から、過包晶でも、包晶温度以下まで未変態 α 相が残留し、包晶反応が終了するまでに変態温度区間が生じることが Fe-C 系を対象として解析されている¹⁹⁾。

包晶合金の一方凝固時に生成する凝固組織は温度勾配 G 、成長速度 V および核生成挙動に支配され、1) 平滑界面、セル状、共晶状、バンド状などの種々の組織が生成する。より詳しく勉強したい読者は、刊行されている教科書を参照されたい。

4 まとめ

多相凝固における結晶成長の数理を知ることは、凝固組織制御を行う上で重要である。現在までに共晶や包晶凝固を記述する多くの数理モデルが提案され、さらに近年マルチフェーズフィールド法を用いた共晶や包晶凝固の解析も行われている。一方、共焦点レーザー顕微鏡や放射光を用いた凝固現象の直接可視化技術も急速に進展しており、これらの実

験結果による検証により、多相凝固の数理モデルがさらに発達することが期待される。

参考文献

- 1) B.Chalmers : Principles of Solidification, John Wiley & Sons, Inc., (1964)
- 2) M.C.Flemings : Solidification Processing, McGraw-Hill, New York, (1974)
- 3) W.Kurz and D.J.Fisher : Fundamentals of Solidification 4th Ed., Trans. Tec. Publication, Switzerland, (1998)
- 4) D.M.Stefanescu : Science and Engineering of Casting Solidification 2nd. Ed., Springer Science, (2009)
- 5) J.A.Dantzig and M.Rappaz : Solidification, EPFL Press, Swiss, (2009)
- 6) 講座・現代の金属学 10「鑄造と凝固」, 日本金属学会編, (1992)
- 7) 凝固理論と応用, 日本金属学会編, (1991)
- 8) 凝固理論と応用 II, 日本金属学会編, (1994)
- 9) 凝固理論と応用 III, 日本金属学会編, (1998)
- 10) K.A.Jackson and J.D.Hunt : Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966) , 1129.
- 11) C.Zener : Trans. AIME, 167 (1946) , 550.
- 12) W.A.Tiller : Liquid Metals and Solidification, ASM, Metals Park, (1958) , 276.
- 13) D.J.Fisher and W.Kurz : Acta Metallurgica, 28 (1980) , 777.
- 14) P.Magnin and W.Kurz : Acta Metallurgica, 35 (1987) , 1119.
- 15) M.Apel, B.Boettger, H.-J.Diepers and I.Steinbach : J.Cryst. Growth, 237-239 (2002) , 154.
- 16) J.R.Green, P.K.Jimack and A.M.Mullis : Metall. Mater. Trans., A, (2007) , 1426.
- 17) A.Parisi and M.Plapp : Acta Mater., 56 (2008) , 1348.
- 18) H.W.Kerr, J.Cisse and G.F.Bolling : Acta Metall., 22 (1974) , 667.
- 19) H.Fredriksson and T.Nylen : Met. Sci., 16 (1982) , 283.
- 20) H.Shibata, Y.Arai, M.Suzuki and T.Emi : Metall. Mater. Trans., 31B (2000) , 981.
- 21) M.Ohno and K.Matsuura : Acta Mater., 58 (2010) , 6134.

(2013年8月1日受付)