

コバルト, ニッケルおよびニッケル合金の凝固組織, 偏析におよぼす過冷却の影響

(昭和54年10月31日 原稿受付)

金属工学教室	小	林	俊	雄
”	中	尾	善	信
”(大学院)	山	下	満	男*
” ”	村	山	雅	範**

Influence of Undercooling on the Grain Structure and Segregation in Cobalt and Nickel Alloy Castings.

by Toshio KOBAYASHI
Yoshinobu NAKAO
Mitsuo YAMASHITA
Masanori MURAYAMA

Abstract

A study has been made of the effect of undercooling on the grain structure and solute distribution in small ingots of nickel, cobalt, Ni-2%Ag and Ni-10%Sn alloy. The maximum degrees of undercooling obtained for nickel, cobalt, Ni-2%Ag and Ni-10%Sn alloy samples were 320, 368, 279 and 331 deg C, respectively. Structure and solute distribution were shown to be strongly dependent on amount of undercooling.

In nickel and cobalt ingots containing a small amount of oxygen, it has shown that marked grain refinement may occur at undercoolings of small and large amount; only coarse-grained structures were found at the intermediate undercoolings. This grain refinement at two levels of undercooling is similar to other alloy ingots studied. Two types of grain refinement were identified, one due to dendrite disintegration, and the other due to recrystallization phenomenon.

In the alloys studied, dendrite morphology gradually changes with increasing undercooling from the usual dendritic structure to the elongated dendritic element or less branching dendrite. At a critical undercooling, there is a sharp transition to a fine-grained structure of spherical morphology. Electron microprobe investigation of distribution of tin in variously undercooled Ni-10%Sn alloys revealed that both the segregation ratio and spacing of segregate decrease with increasing amount of undercooling.

1. 緒言

鑄造材料の機械的性質についてはそのマイクロおよびマクロ組織が影響をもつ。その具体的因子としては結晶粒径, 結晶方位, 共晶セルサイズ, デンドライト・アーム間隔, 介在物の大きさおよび分布, ポロシティ, ミクロ

偏析それにマクロ偏析などである。そのためこれらの因子がどのような凝固条件に支配され, また合金元素の種類および量がいかに影響を与えるか, 結晶粒微細化をいかにして行なうかについて広く検討がなされている。凝固における過冷却は当然これらに影響を与えることになるが, 過冷却凝固した試料の機械的性質についての数少ない研究結果は過冷却による諸性質の改善を報告している^{1), 2), 3)}

* 現在, 富士電機製造(株), ** 現在, 日本I.B.M.(株)

ここでは既報の溶融ガラス中で凝固させる方法により⁴⁾Ni,Co,Ni-2%Ag および Ni-10%Sn 合金を種々の程度に過冷凝固させ、過冷度ならびに凝固条件とマイクロおよびマクロ組織ならびに偏析との関係を定性的・定量的に明らかにした。

2. 試料および実験方法

用いた Ni および Ag は前報⁴⁾と同じものであり、Co は99.90%純度で0.001% S, 0.007% C, 0.01% Fe, 0.050% Ni, 0.001% Si, 0.004% Mn を含んでいる。また Sn は99.99%純度で0.03% Sb, 0.03% Pb, 0.02% Cu および0.01% As の不純物を含んでいる。ガラスは前報の硼硅酸ガラスの他にいわゆる軟質ガラスを用いた。その化学組成を表-1に示すが、これは軟化温度が約700°C であり溶湯との攪拌などの取り扱いが容易である。

表-1 軟質ガラスの化学組成 (wt %)

SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	As ₂ O ₅	Na ₂ O	MnO	CaO
74.0	2.72	1.17	0.21	15.75	0.15	6.0

試料重量は30～60gでムライト質タンマン管を用い、縦型シリコニット炉で溶解した。所要の溶湯処理を行ない希望する過冷度の試料を得た。試料は縦方向に切断し、マクロおよびマイクロ組織を観察し、結晶粒径、デンドライト・アーム間隔などを測定した。またEPMAにより溶質分布を測定した。

マクロ組織の観察には凝固後室温まで冷却する間に粒界が移動することを考慮する必要があるとされている。NiについてはAgの添加によるドーピング効果がこれを抑制できることが示されているので⁵⁾本実験でもNi-2%Ag合金で検討してみた。他の金属および合金についてもこのことを考慮して、すべて凝固完了後一定温度で水中にタンマン管ごと急冷した。

3. 実験結果

3.1. 過冷度と凝固組織について

3.1.1. マクロ組織

(1) 過冷溶湯からの自発的核生成による凝固

まず自発的に核生成した種々の過冷度で凝固した Co 30gの炉冷による冷却曲線を図-1に示す。最大過冷度は368 deg C (融点(K)×0.208) である。液滴試料ではTurnbullらが330 deg C⁶⁾ Dvsienkoらは470 deg C⁷⁾の過冷度を報告している。本実験の結果はバルク試料

では最大過冷度である。過冷度が大きい程温度回復は完全ではなく、凝固時間も短くなる。

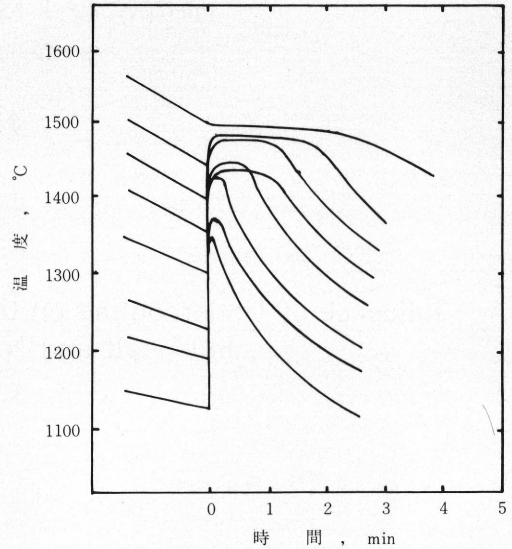
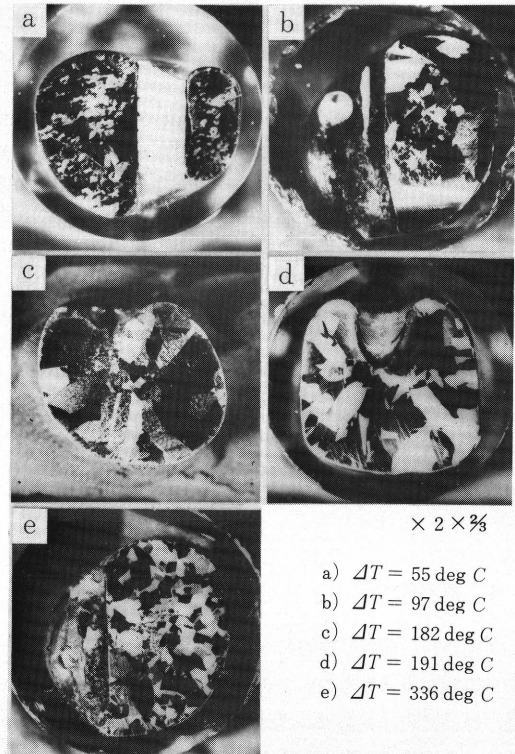


図-1 Co 試料の冷却曲線



- a) $\Delta T = 55 \text{ deg C}$
- b) $\Delta T = 97 \text{ deg C}$
- c) $\Delta T = 182 \text{ deg C}$
- d) $\Delta T = 191 \text{ deg C}$
- e) $\Delta T = 336 \text{ deg C}$

図-2 種々の過冷度のマクロ組織

これらの過凝固試料のマクロ組織の一部を図-2に示す。55 deg Cの比較的小さい過冷度では結晶粒は微細であるが、過冷度が97 deg Cと大きくなると微細粒とより大きい結晶粒との混粒組織となり、過冷度が200 deg C程度では粗粒のみとなり、さらに過冷度が増加すると再び均一で微細な結晶粒の組織となる。これらの試料について平均粒径と過冷度との関係を図-3に示す。すなわち、過冷度の小さい範囲および大きな範囲で結晶粒は小さく、この中間の過冷度範囲で結晶粒は大きく、またこの範囲の小過冷度側に混粒組織が存在することが判る。

純Niの炉冷による過凝固試料については80~100 deg Cの過冷度では数個からなる粗粒であり、これより小さい過冷度で混粒または細粒、145 deg Cより大きい過冷度では均一な微細粒となる。このような過冷度の増加に伴う結晶粒径の変化の推移はCoの場合と同じであり、Ni-2% Ag合金でも同様であった。

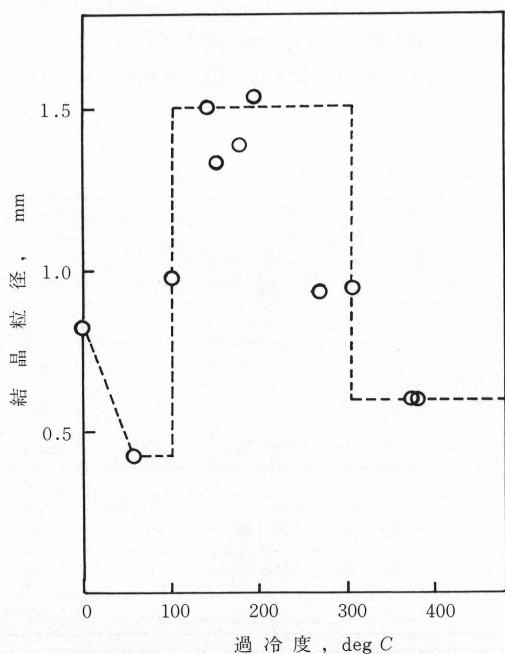


図-3 Coの過冷度と粒径の関係

(2) 過冷溶湯からの強制凝固

重量60 gのNiを溶融ガラス中で処理し、これに約200 deg Cの過冷能力をもたせ、これを抑制過冷の方法⁴⁾で希望する過冷度に溶湯を保持し、これに直径1 mmのタングステン線を挿入・接触させて強制凝固させ、その組織を観察した。過冷溶湯はタングステン線挿入により直

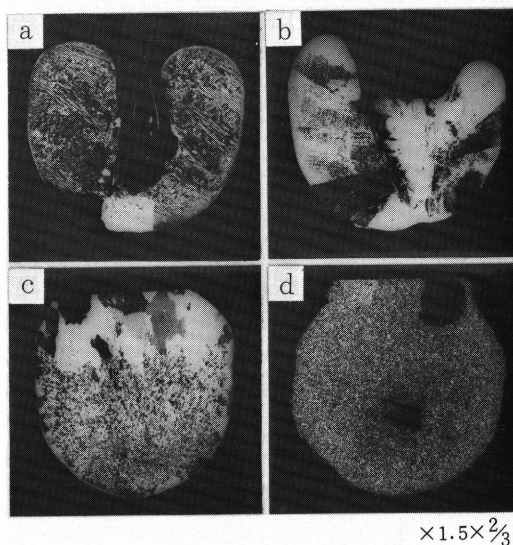


図-4 過冷溶湯の強制凝固によるマクロ組織

(a) $\Delta T = 57 \text{ deg C}$ (b) $\Delta T = 99 \text{ deg C}$
(c) $\Delta T = 150 \text{ deg C}$ (d) $\Delta T = 190 \text{ deg C}$

ちに凝固を開始する。種々の過冷度で強制凝固させた試料のマクロ組織を図-4に示す。これらの溶湯はいずれも約200 deg Cの過冷能力をもっているため、強制凝固させた過冷度ではタングステン線表面以外に異質核生成の場となるものは存在しないことになる。従ってこの場合には、過冷溶湯へのタングステン線挿入による動的刺激による核生成がない限り、タングステン線表面上での異質核生成とこの成長により凝固が完了すると考えることができる。すなわち、タングステン線より放射状に成長する柱状晶を予想した。しかし結果は図に見られるように99 deg Cの過冷度の場合にのみそのような組織となっている。150 deg C過冷の試料ではタングステン線に沿って切断されていないが、下部が微細粒であり上部は放射状に成長した粗粒の断面と見ることができる。過冷度が57 deg C、190 deg Cの試料ではタングステン線の挿入にもかかわらず放射状晶は観察されず微細粒であり、過冷度が大きい程結晶粒は小さい。同じ方法で処理したNi-2% Ag合金でも109 deg Cの過冷度で数個の結晶粒からなる放射状晶、155 deg Cの過冷度で混粒となり、過冷度が50 deg C、224 deg Cでは均一な微細粒となった。

以上の結果から、過冷溶湯からの自発的核生成による凝固、タングステン線挿入による強制凝固でも過冷度の増加に伴うマクロ組織変化の推移は同じ傾向であること

が判る。従って、これは過冷溶湯からの凝固特性といえるものであり、過冷による凝固組織変化は単なる溶湯からの核生成のみに依存しないことを示唆している。

過冷度と結晶粒径との関係については純金属および合金についての報告がある。純Niについての結果は図-5に示される⁵⁾この結果は本実験でCoについて図示し、Niについて示したものと明らかに異なっている。しかし、図-5のような傾向はCo, Ag⁸⁾でも報告されている。一方、じゅうぶんな過冷能力をもった5~30%のCuを含むNi-Cu合金を種々の過冷度で機械的衝撃を与えて凝固させた試料の過冷度と結晶粒径との関係の一例は図-6に示され⁹⁾本実験のCoで示した関係と同一の推移を示している。

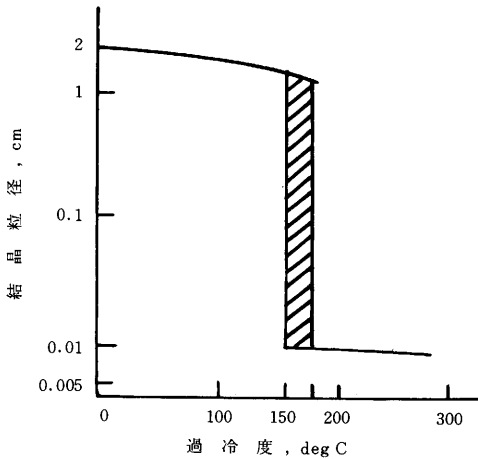


図-5 Niの過冷度と粒径の関係

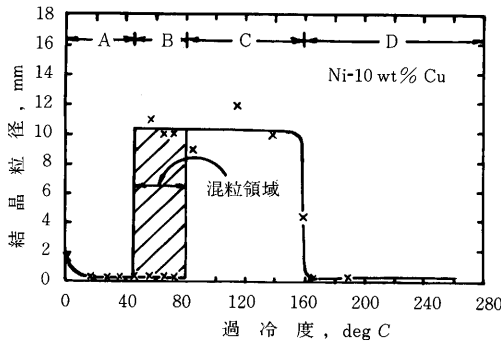


図-6 Ni-Cu合金の過冷度と粒径の関係

Jones ら¹⁰⁾によるとNiが100 ppm以上の酸素を含む場合には100 deg Cより大きい過冷度で微細粒となり、それより小さい過冷度では混粒となる。また、酸素が100 ppm以下の場合には160 deg Cより大きく過冷しなければ微細化は起こらないと報告している。従って、WalkerのNiの結果は酸素の少ない場合に相当することになる。過冷凝固による結晶粒微細化に微量の酸素が影響することはCu,¹¹⁾Ag⁸⁾について報告されており、特にCuについては20 ppm以下の酸素含量では208 deg Cまでの過冷度で微細化は全く起っていない。

本実験でも一部の過冷凝固Ni試料の酸素分析を真空溶融抽出法により行なった。この結果を表-2に示す。この結果はいずれも100 ppm以上の酸素を含むので、この場合は100 deg Cより大きい過冷度で完全に微細粒になることになるが、結果はよく一致している。また本実験で示した80~100 deg Cでの過冷度で粗粒のみとなることについても、150 ppmの酸素を含むNi試料で70~100 deg Cの過冷範囲でこれが確認されている。従って、前述のCoの場合も酸素が含まれて図-3の結果を示したと考えられる。

表-2 ニッケル試料中の酸素量

試料	ガラス使用の有無	雰囲気	過冷度 (deg C)	酸素含量 (wt %)
A	—	—	—	0.0014
B	—	—	—	0.0021
	—	空気	7	0.5494
	使用	空気	75	0.0981
C	—	窒素	55	0.0384
	—	—	—	0.0009
	使用	空気	121	0.0783
	使用	空気	150	0.0148
	使用	空気	198	0.0181

近年、Cu-S合金の過冷凝固の研究でS含有量、過冷度とマクロ組織の関係が図-7のように報告されている¹²⁾ S含有量が0.15%以上では微細化は大小二つの過冷範囲で起り、70~100 deg Cの範囲の過冷度では粗粒のみとなることを示している。従って、既に示したNi-O, Co-O, Ni-2% Ag, Ni-Cu合金は、この図に従うならばS含有量が0.15%以上の合金組成範囲にあるものと考えられる。また、微細粒A, B領域の相対的位置関係は

溶質元素の種類によって変ることも予想されるので、種々の過冷度増加に伴う組織変化を説明でき、今後この確認が必要であろう。

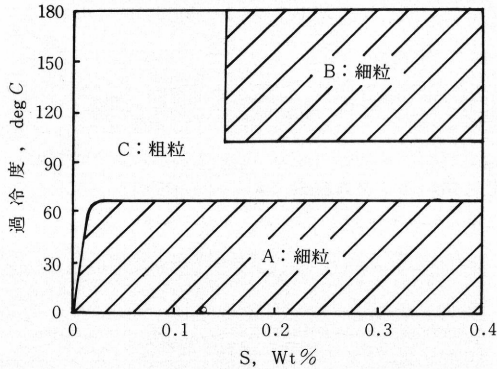


図-7 S含有量、過冷度とマクロ組織の関係

(3) ミクロ組織

本実験ではNi中に微量の酸素を含むので、NiはNi-O系合金として取り扱わねばならない。過冷度とマクロ組織、結晶粒の関係については既に述べた。ここでは過冷度とミクロ組織の関係について述べる。炉冷により得られた種々の過冷度のNi試料のミクロ組織の一部を図-8に示す。50 deg Cの過冷度では等軸粒であるが、一部に長く伸びた粒または枝分かれの少ない樹枝状的形態の

ものも観察できる。過冷度が80~100 deg Cの範囲では数個の粒からなる粗粒であったが、ミクロ組織は不規則なデンドライトまたは棒状のサブ組織が観察される。混粒の場合でも粗粒部分のミクロ組織はこの様な組織を呈するが、マクロ的には微細に見える133 deg C過冷した試料中にもデンドライトが数個残存しているが観察された。約140 deg Cより大きく過冷するとそのマクロ組織は均一な微細粒になり、そのミクロ組織も微細粒でありサブ組織を示すことはないが一部に双晶を含んでいることがあり、図もこれを示している。また過冷度が大きい程粒径は小さくなることが判る。

Kattamisら²⁾はFeおよびNi合金で過冷がない時の樹枝状のミクロ組織は約30 deg C程度の過冷度から円筒状の二次の枝をもつ形態に変わり始め、150 deg Cの過冷度では同一結晶粒内で完全に円筒状の元素のみとなり、170 deg Cの過冷度で球状形態の細粒組織に突然遷移し、各球状の元素は凝固終了時にはそれぞれ一つの結晶粒になると報告している。彼等の試料のマクロ組織変化がWalkerの純Niと同じ傾向を示したため小過冷度でも樹枝状を呈したと考えられるが、その他は変化する過冷度に幾分違いがあるが組織形態の変化の推移は本実験でも同じである。

次にNi-2%Ag合金について、過冷凝固によるミクロ組織の変化を図-9に示す。過冷度が小さい場合と大きい

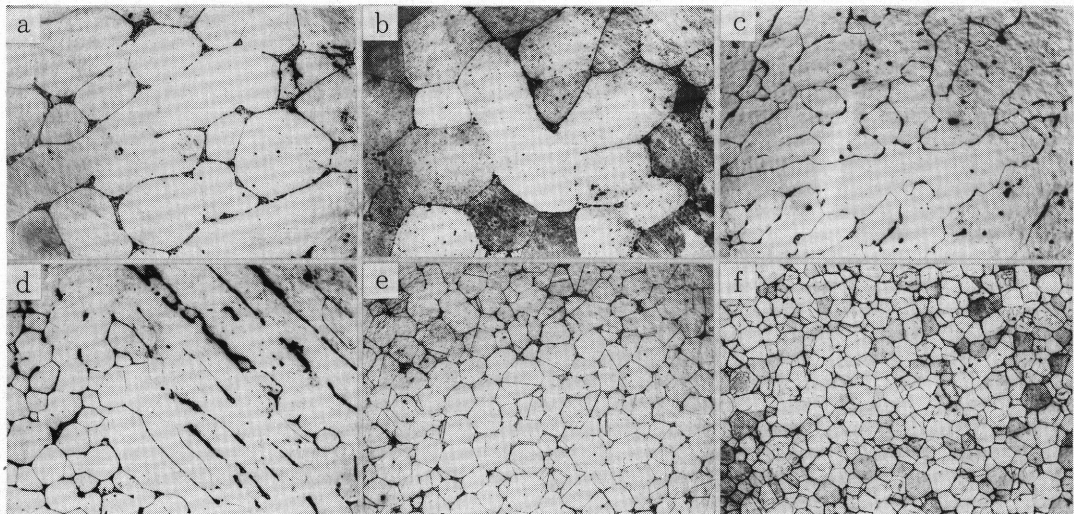


図-8 種々の過冷度で凝固したNi試料のミクロ組織

- a), b) $\Delta T = 50 \text{ deg C}$, c), d) $\Delta T = 83 \text{ deg C}$,
e) $\Delta T = 169 \text{ deg C}$, f) $\Delta T = 198 \text{ deg C}$

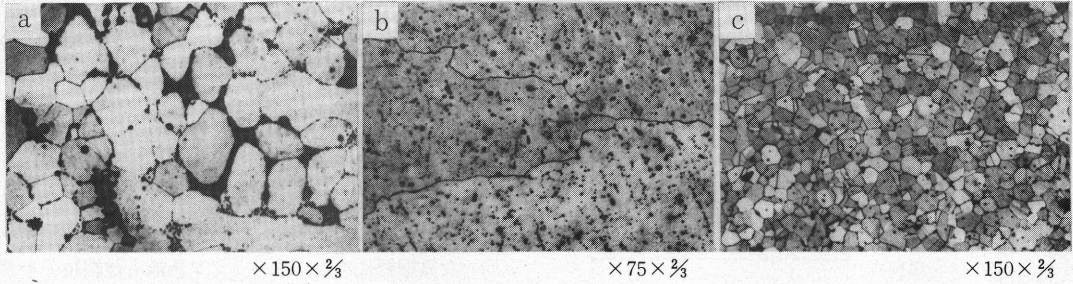


図-9 種々の過冷度で凝固した試料のマイクロ組織

a) $\Delta T = 45 \text{ degC}$, b) $\Delta T = 110 \text{ degC}$, c) $\Delta T = 227 \text{ degC}$

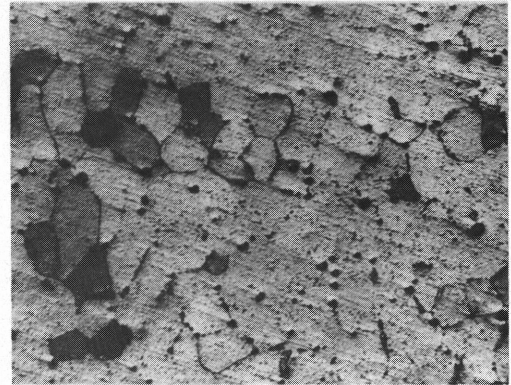
場合にそのマクロ組織は微細粒であったが、そのマイクロ組織の形態はNiの場合のそれと同じである。中間の過冷度で粗粒となる部分では、Niで観察された樹枝状または棒状のサブ組織のほかに、図-9 (b) に示すように粒内にセル組織をもつものが観察される。そして、一部の微細粒はセルの一部が微細粒化したものであり、Niで見られた組織変化とは明らかに異なる。(図-10)

以上で示したデンドライト・エレメントの大きさ(等軸粒を示すものではその粒径)と過冷度との関係をNiについて図-11に示すが、デンドライト・エレメントの大きさは過冷度の増加に伴って小さくなることを示す。一般に二次枝間隔あるいはその大きさは部分凝固時間で代表される冷却速度に支配されることが多くの金属で知られている。本実験の如き炉冷の場合には、過冷度と凝固時間は過冷度が増加するに従って凝固時間は短くなるので、この点では過冷度と凝固時間は同じ意味を持つことになり、過冷度の影響も実質的には冷却速度に支配されていると云える。Ni-2%Ag合金について、炉冷による過冷度、凝固時間、粒径の関係を図-12に示すが上記の関係を満足している。

(4) 過冷凝固組織におよぼす凝固潜熱の影響

炉冷による過冷溶湯の凝固では潜熱の発生のため温度回復があり、実際にはかなりの温度範囲にわたって凝固が進行している。炉冷の場合には過冷度が大きい程凝固時間が短くなるが冷却条件によっては温度回復の大きさは異なり、これらの試料では同じ過冷度でありながら核生成後の熱履歴は異なり、凝固時間も変化する。従って、過冷度だけで凝固組織を比較するには温度回復のない、凝固時間も同じ試料がわかりやすい。このため水または鉛浴中に急冷し、凝固潜熱の抽出を試みた。

Ni-2%Ag合金について、急冷により種々の過冷度を示す試料の冷却曲線を図-13に示す。過冷度が小さい時



×150

図-10 中間過冷度における粗粒内の微細粒化

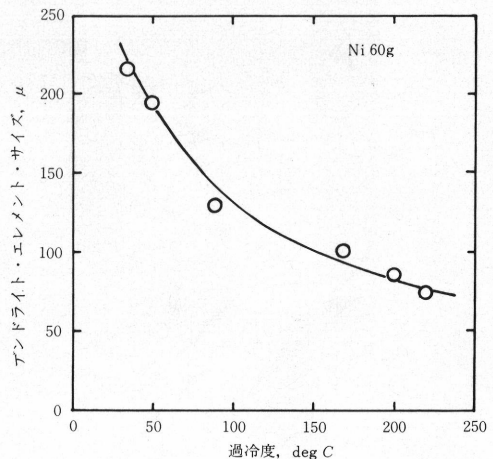


図-11 過冷度とデンドライト・エレメントの大きさの関係

には温度回復は阻止できるが、過冷度が大きい場合には温度回復を完全に阻止することはできない。これらのマクロ組織を図-14に示す。いずれの過冷度でも混粒に

なっており、炉冷で得られた過冷度とマクロ組織との関係とは明らかに異なっている。特に過冷度が50 deg C程度および200 deg Cより大きい過冷度で示された均一な微細粒とはならない。但し、粗粒について観察するならば、過冷度の増加に従って粒径は小さくなる傾向を示す。

同じ過冷度でも冷却速度が大きい程温度回復は小さく、凝固時間も短くなる。それ故温度回復の差が凝固組織におよぼす影響を調べた。炉冷により混粒になる過冷度はさけることにした。過冷度が230 deg Cで種々の冷却方法で温度回復に差をつけた Ni-2%Ag合金の冷却曲線を図-15に、また各試料のマクロ組織を図-16に示す。水冷により温度回復を示さない試料のみが外周部は粗粒で、内部が微細粒の混粒の組織である。そして、鉛浴、空冷、炉冷になるに従ってそれぞれ79 deg C, 128 deg C, 189 deg C温度回復するといずれも微細粒のみとなることが判る。微細粒になる試料について温度回復の大きさと粒径の関係および凝固時間の関係を図-17に示す。粒径は温度回復が小さく、凝固時間が短い程小さいことが判る。このような関係は過冷度が270 deg Cの場合も同様である。

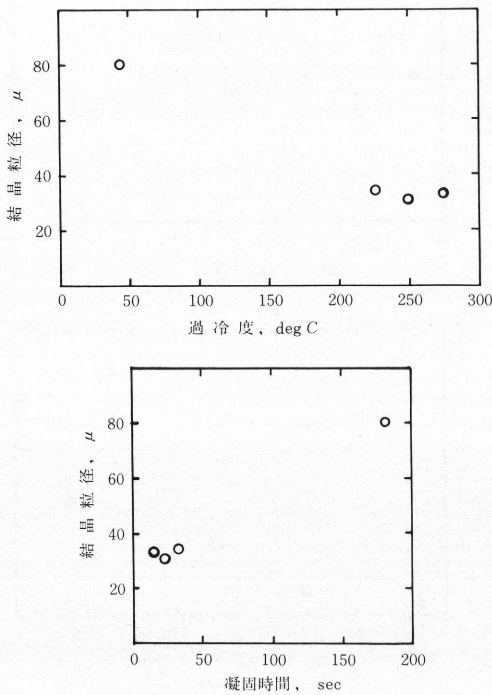


図-12 過冷度，凝固時間，粒径の関係 (Ni-2% Ag)

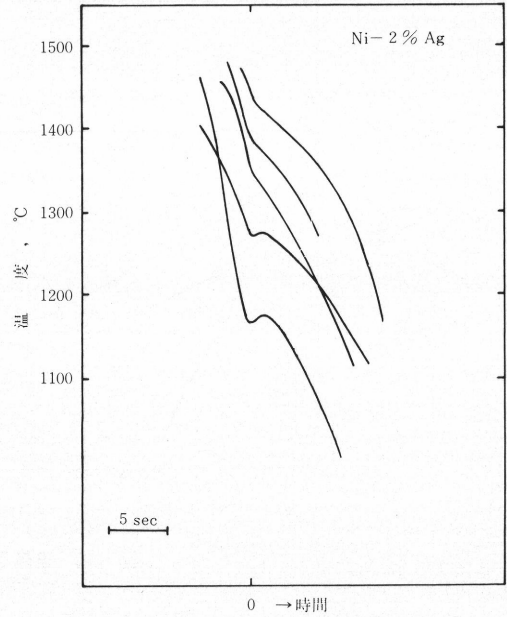


図-13 急冷試料の冷却曲線

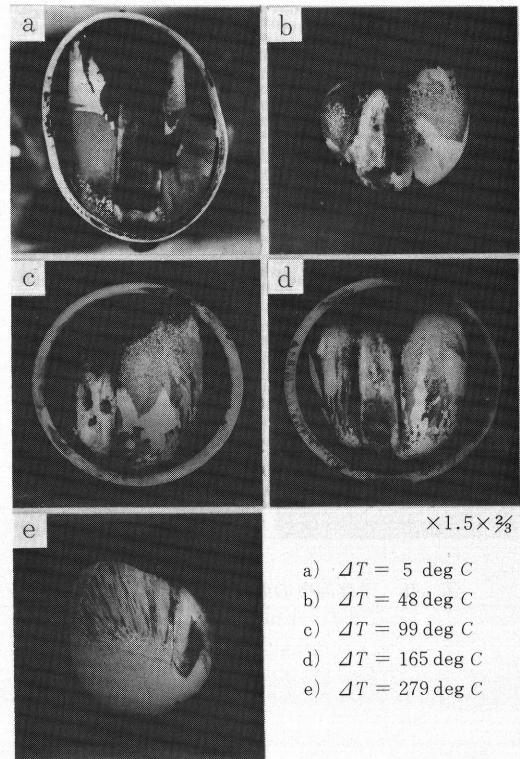


図-14 種々の過冷度で急冷凝固したマクロ組織

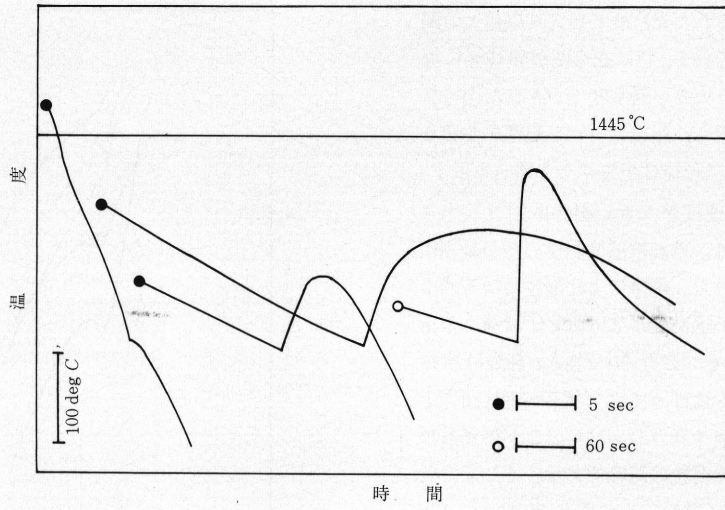


図-15 温度回復の異なる冷却曲線

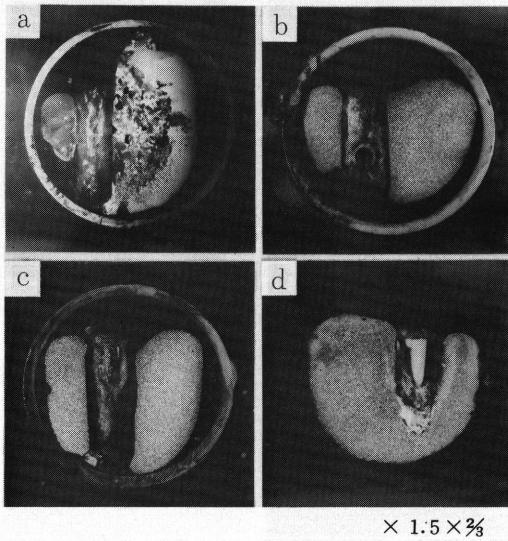


図-16 温度回復の異なる過冷凝固組織
 ($\Delta T = 230 \text{ deg C}$)
 (a) 0 deg C , (b) 79 deg C ,
 (c) 128 deg C , (d) 189 deg C

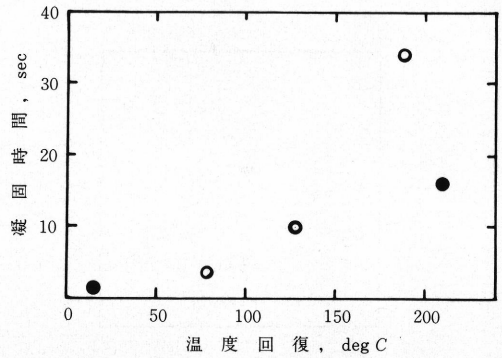
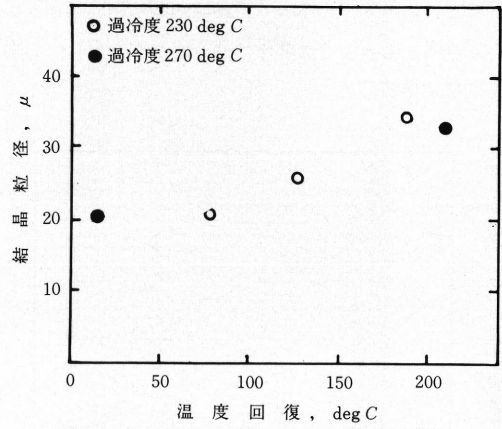


図-17 温度回復, 凝固時間, 粒径の関係

(5) 過冷却と溶質分布について

Ni-10%Sn 固溶体合金を用いて過冷却凝固による過冷却度と溶質分布、すなわち偏析との関係を調べた。この合金の炉冷による最大過冷却度は 331 deg C であった。そして、過冷却による組織変化は前述と同じであるからここでは省略する。これらの試料について Sn の分布を E P M A により測定した。

炉冷試料ではいずれの過冷却度でも dendrite・アームの中心、またセル組織ではその中心で溶質濃度は最低を示し、dendrite・アーム間またはセル境界に近づくに従って溶質濃度は増加する。この最低溶質濃度 C_{min} と過冷却度の関係は図-18となる。これは過冷却度が約 100 deg C (これは凝固区間の約 70% に相当する) まではほぼ平衡状態図の固相線に一致した溶質濃度を示している。しかし、これより大きい過冷却度では C_{min} は増加しているが状態図の固相線から予想される濃度よりは低くなり、約 8% Sn の一定値に近づいている。高橋ら¹³⁾ はルツボ内の Al-4%Cu 溶湯を水冷することにより過冷却させた温度回復のない試料で同様の傾向を報告している。

過冷却度と偏析比 (= 最大溶質濃度/最低溶質濃度) の関係を図-19に示す。過冷却がない時偏析比は約 3.8 と大きい。過冷却が大きくなるに従って著しく減少し、最大の過冷却 331 deg C では 1.26 となり、過冷却が大きい程均一化されていることが判る。Kattamis らは Ni-25%Cu, Fe-25%Ni, 4340 鋼で偏析比は過冷却が大きくなるに従って直線的に小さくなると報告しているが³⁾ 本実験では直線的な減少にはなっていない。

Kattamis ら²⁾ によると大きく過冷却しても徐冷された試料では過冷却のない通常の凝固の場合と同じ傾向の溶質

分布を示すと云い、本実験の場合でも全く同じである。しかし、過冷却凝固で内部チルにより急冷凝固した試料では、マイクロ組織形態は過冷却・徐冷凝固試料のそれとほぼ類似しているにもかかわらず溶質分布は非常に異なり、dendrite 中心に high solute core を生ずると報告している。これは核生成から温度回復中は無拡散凝固による high solute core を生じ、温度回復後は通常の Scheil の式で規定される溶質分布の凝固となるためとした¹⁴⁾。そして、徐冷による過冷却凝固では凝固完了までに固体内の溶質拡散のため high solute core が消滅するとしている。過冷却凝固による high solute core の存在については Layer ら¹⁵⁾ も認めており、また無拡散凝固については大きな冷却速度で凝固した Cu-Ni 合金での報告がある⁶⁾。

本実験では炉冷による徐冷であるので過冷却しても high solute core は存在しないことになる。過冷却による凝固時の溶質分布を知るために核生成後直ちに急冷した。しかし、タンマン管ごとの水冷のために Kattamis らの内部チルの冷却速度におよばず、high solute core を見出すことはできなかった。これはまた、彼等の Fe-25%Ni 合金ではその過冷却度、平衡分配係数、Ni の拡散速度に関連してそのような溶質分布を生じたものと考えられるが、それでも high solute core 濃度と最低溶質濃度との差は僅かに 1% 程度である。本実験に用いた Ni-10%Sn 合金には high solute core は現われなかったが、これは合金の種類に因るのかも知れない。例えば Ni-10%Co 合金などでは過冷却のない凝固でも偏析はほとんど生じないことが判っている¹⁾。

過冷却溶湯からの凝固による温度回復は固体中の溶質拡散に影響するだけでなく、部分的再溶解を生じてマイクロ

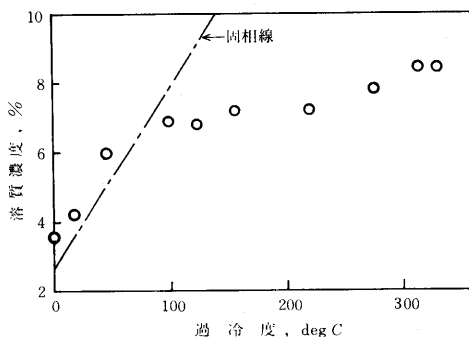


図-18 過冷却度と最低溶質濃度の関係

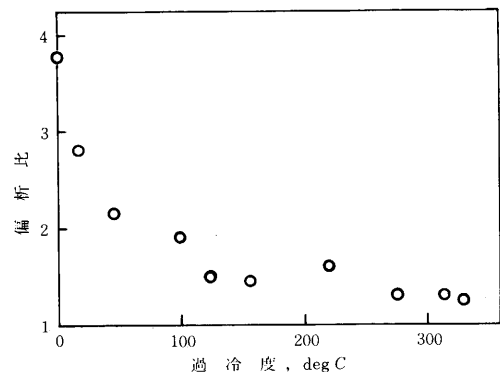


図-19 過冷却度と偏析比の関係

組織を変え、凝固時の溶質分布を変えることも考えられる。

既述の如き過冷によるミクロ組織の微細化ならびに偏析比の減少は溶体化処理の時間を著しく減少させることが期待できるが、本実験でも Ni-20%Cu 合金で過冷がない時均一化に 1000 °C の溶体化処理温度で 100 時間以上を要するのに、過冷度の増加は均一化処理時間を次第に減少させ、150 deg C の過冷凝固試料では 24 時間以内に溶体化を完了した。

4. 考察

炉冷による過冷凝固では、粒径に著しい変化をもたらす臨界過冷度が Co-O, Ni-O, Ni-2%Ag 合金に存在する。これは自発的核生成、強制凝固によらず小過冷範囲、大過冷範囲にあり、この中間の過冷度で粗粒または細粒との混粒となり、これより小さいかまたは大きい過冷度では均一な微細粒となる。しかし、水冷による過冷凝固では全体的に粗粒の生ずる過冷範囲は広くなり、270 deg C 過冷した Ni-2%Ag 合金には柱状晶を生じて冷却速度、温度回復も凝固組織に影響することを示している。また、デンドライト・エレメント、二次枝間隔は過冷度が大きく、凝固時間が短い程小さくなることを示した。

金属・合金の過冷凝固による著しい微細化の機構は、次の三つの考え方に分類できる。

- (1) キャビテーション圧力波による
- (2) 凝固初期におけるデンドライトの分解による
- (3) 凝固直後の再結晶によるもの

(1)の説は Walker によって提案され¹⁷⁾純Niの過冷による微細化が説明され、Horvay¹⁸⁾はこの概念を解析的に発展させ、Niでは 175 deg C の過冷度で著しい核生成が起るのを計算できるとし、Niでの結果と一致することからこの説を支持し、過冷による結晶粒の微細化が同様の傾向を示した Ag, Co についても同説で説明できるとした。しかし、臨界過冷度以上に過冷した純Cuで粗粒になること、本実験での臨界過冷度以上に過冷した試料の水冷による温度回復の阻止が柱状晶を生ずること、また合金における溶質元素の種類、量によって過冷による微細化の挙動が異なるなどはキャビテーション圧力波説からは説明することができない。

(2)の説には Jackson らのデンドライト・アームの溶断説¹⁹⁾と Kattamis らのデンドライト粗大化説²⁰⁾がある。

Jackson らによるとデンドライト生成の機構から、その二次枝の付根はくびれ、しかもその部分は溶質濃度が高いことになる。デンドライト形成の初期に凝固潜熱または対流により、二次枝付根部分の温度上昇があるならば、この部分の再溶解が起る。すなわち、デンドライトの溶断である。このような結果をもたらすためには熱と物質の二つの拡散が必要であり、まず融点の低い固体を生ずるための溶質の拡散であり、純粋なものでは生じない。溶断現象はまず有機物でデンドライトの成長過程で起ることが¹⁹⁾次いで Bi, Cu を含む Sn 合金で直接観察されている。²¹⁾本実験でも炉冷により過冷し、温度回復を伴う凝固では数秒間で百数十 deg C もの温度上昇となるので、通常の凝固でも起り得る溶断現象により有利な条件を提供することになり、過冷による微細化を最もうまく説明しているように見える。また、高純度の Cu で臨界過冷度より大きい 208 deg C もの過冷度で微細粒とならないこともこの説を支持する。

デンドライト粗大化機構においてはその駆動力は固・液界面エネルギーの最小化である。デンドライトの二次枝の付根は他の部分にくらべて細く、恒温に保持された溶湯中でも溶解はまずここで起り、デンドライトの分解となる。そして、これに要する時間は比較的短時間で済むことが計算されている。

上述のデンドライト分解の二機構は両方共微細化は可能であり、両方共起っていると考えられるが過冷後の温度回復が微細化を有利にしている事実から溶断機構がより有効と考えたい。しかし、これでは二次枝が溶断した後これが更に粒状に変るための駆動力がないため、粒状晶は過冷により等軸晶より棒状の長い粒となるべきと考えられる。けれども、事実は粒状晶となること、そして粗大化機構には棒状の長い粒を粒状化する駆動力をもっていることからこの機構も支持されている。²²⁾しかし、中間の過冷度で粗粒となる過冷範囲があるので、小過冷範囲と大過冷範囲での微細化が別の機構によるならば、小過冷範囲の微細化はどちらの機構によってもよい。いずれの機構もデンドライト二次枝付根のくびれは分離・溶断を有利にする。Tarshis ら⁹⁾は結晶粒の微細化は液相線の勾配、溶質濃度、平衡分配係数を含むパラメーターに関係することを示し、Southin ら²²⁾は平衡分配係数に依存し、これが小さい程微細化し易いことを示している。いずれも溶質の濃縮に関連しており、二次枝のくびれがより細くなると考えられる。

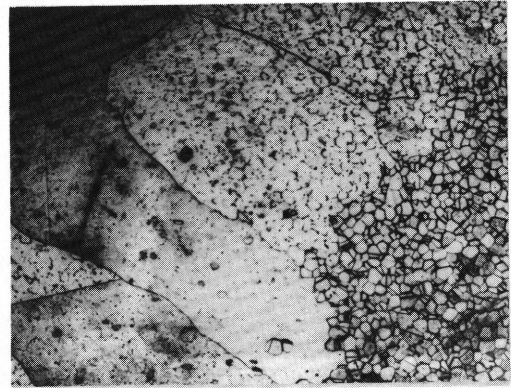
(3)の再結晶による微細化は、凝固によって一度生じた組織が固体反応によって微細な粒状組織に変ることを意味する。再結晶が起るためには駆動力を必要とするが、通常は先立つ塑性変形によって用意される。過冷凝固においては凝固完了後直ちに再結晶を開始すると考えているがその駆動力は凝固初期段階の凝固収縮による溶湯の急速な流れ²³⁾また凝固時に放出されるガス²⁴⁾キャビテーションの崩壊に起因するデンドライトの変形²⁵⁾により生ずるとされている。また、大きな過冷で凝固した鑄塊には高密度に発達した転位があり、このため増加した内部歪に起因して再結晶を生ずることが示されている¹¹⁾しかし、これが凝固中ならびに凝固直後の高温で起る現象だけに鑄塊内には再結晶が行なわれない程度に内部歪が減少していることが当然考えられる。けれども、転位の移動は少量の侵入型溶質原子によって高温でも抑制されると報告されており²⁶⁾Ni では少量の酸素に加えて、C, S, Pで全量約150 ppm で回復を阻止するのにじゅうぶんと考えられている¹⁰⁾

大きく過冷した鑄塊における突然の、全体にわたる再結晶の開始に侵入型原子が重要な因子として作用していると考えられるが、再結晶挙動におよぼす溶質元素の正確な効果は明らかではない。しかし、過冷凝固による微細化は溶質元素の種類と濃度に依存しており、これが純Cu (特に酸素が20 ppm 以下)において大きな過冷度でも微細化が起らない理由とも考えられる。

再結晶した鑄塊の特徴の一つは試料外周部だけが粗粒となる場合があり、これは凝固に際して外周部だけが再結晶できない組成のリムを作るためとされている²²⁾本実験でも Ni, Ni-2%Ag 合金のいずれにもこれが現れたが、約150 deg C 以上の過冷度で生じている場合が多い。これを図-20に示す。この図から見ると前述のセル組織中のセルの独立化(微細粒化、図-10)は再結晶機構によるものと考えられる。また、再結晶による他の特徴として微細粒組織の中に双晶を含む場合も多い(例えば図-8e,f)ので、本実験でも再結晶機構による微細化も行なわれているものと考えられる。

中間の過冷度でデンドライトが分解できない事実があるが、デンドライトの主幹が長く密に伸びて二次枝の成長する余地が少ないこと、分解の原因となる既述の作用に反して凝固過程での晶出力が過冷度の増加に伴って増加し、例えば再溶解の傾向を上廻ればデンドライトの分解は生じないことになる。従って、小過冷度範囲と大過

冷度範囲での微細化機構は別個のものを考える必要がある。



×37.5

図-20 試料外周部の粗粒組織
Ni, $\Delta T = 290 \text{ deg C}$

5. 結 言

過冷凝固した Ni, Co および Ni-2%Ag, Ni-10%Sn 合金の凝固組織ならびに溶質分布を測定した結果は次のように要約できる。

(1) Ni および Co の過冷度と結晶粒径との関係は小さい過冷度と大きい過冷度で微細粒となり、中間の過冷度で粗粒となる。これはそれぞれ微量の酸素を含有しているためである。また Ni-2%Ag 合金でも同様の変化を示した。このような過冷による凝固組織の推移は炉冷では自発的凝固、強制凝固に無関係である。

(2) 中間の過冷度で生ずる粗粒はセル組織または変質したデンドライト組織となるが、微細粒はサブ組織を示さない結晶粒となる。

(3) デンドライト・エレメントの大きさは過冷度が大きい程小さく、また凝固時間が短い程小さくなる。

(4) 水冷により温度回復を抑制した Ni-2%Ag 過冷試料では、279 deg C までのすべての過冷度で粗粒が存在する。

(5) 過冷による結晶粒の微細化はデンドライト組織の場合には二次枝の分離により、セル組織の場合には各セルの結晶粒化によってなされるが、温度回復はこの変化に影響する。

(6) 炉冷により過冷凝固した Ni-10% Sn 合金は、すべての過冷度でデンドライト・アームおよびセルの中心

で最低溶質濃度を示し、デンドライト・アーム間およびセル境界に近づくに従って溶質濃度を増す。凝固初期の最低溶質濃度は過冷度が約100 deg Cまではその過冷度の平衡状態図の固相線に一致し、それより大きい過冷度では溶質濃度は増加するが固相線濃度より次第に低くずれる。また偏析比は過冷度の増加に伴って減少し、偏析間隔の減少とあいまって溶体化処理時間は著しく短くなる。

参 考 文 献

- 1) G.D. Merz, T.Z. Kattamis : Met. Trans., Vol 8A (1977), 295
- 2) T.Z. Kattamis, M.C. Flemings : Mod. Casting, 52 (1967), 191
- 3) T.Z. Kattamis, W.R. Mohn : Cairo Solid State Conf, 2nd [2] (1974), 307
- 4) 小林, 中尾, 池田 : 九州工業大学研究報告 (工学), No 39, 1979, 89
- 5) B. Chalmers : Principles of Solidification, John Wiley & Sons (1964), 122
- 6) J. H. Hollomon, D. Turnbull : Progress in Metal Physics, Vol IV (1953), 356
- 7) D.E. Dvisienko, V.V. Maslov, V. P. kostyuchenko : Sov. Phys. Crystallogr., Sept-Oct (1971), 16(2), 331
- 8) G.L.F. Powell : J. Aust. Inst. Metals, Vol 10, No3 (1965), 223
- 9) L. A. Tarshis, J.L. Walker, J.W. Rutter : Met. Trans., 2(1971), 2589
- 10) B. L. Jones, G. M. Weston : J. Aust. Inst. Metals, Vol 15, No. 4 (1970), 189
- 11) B. L. Jones, G. M. Weston : J. Materials Science, 5 (1970), 843
- 12) R.T. Southin G.M. Weston : J. Aust. Inst, Metals, Vol 19, No2 (1974), 93
- 13) 高橋, 鈴木 : 日本金属学会誌, 38 (1968), 821
- 14) T.Z. Kattamis : Z. Mettalk., 61(1970), 856
- 15) S. P. Layer, W. V. Youdeils ; J. Inst. Metals, 101(1973), 218
- 16) W.T. Olsen, R. Multgren : J. Metals, 2(1950), 1323
- 17) J. L. Walker : Physical Chemistry of Process Metallurgy, Part 2, 845
- 18) G. Horvay : ASME Proc, 4th National Congress of Applied Mechanics, 1962, 1315
- 19) K.A. Jackson, J.D. Hunt, D.R. Uhlmann, T.P. Seward III : Trans. AIME, 236 (1966), 149
- 20) T.Z. Kattamis, J.C. Coughlin, M.C. Flemings : Trans, AIME, 239 (1967), 1504
- 21) R.J. Schaefer, M.E. Glicksmann : Trans. AIME, 239 (1967), 257
- 22) R.T. Southin, G.M. Weston : J. Aust. Inst. Metals, Vol 18, No2 (1973), 74
- 23) G. L. F. Powell, L. M. Hogan : J. Inst, Metals, 93 (1964 ~65), 505
- 24) G. L. F. Powell, L. M. Hogan : Trans. AIME, 242(1968), 2133
- 25) M.E. Glicksmann : Acta Met., 13 (1965), 1231
- 26) M. Mclean : Mechanical Properties of Metals, John Wiley & Sons (1962), 273