

氏名(本籍)	三 沢 輝 起(神奈川県)
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 2 4 5 号
学位授与年月日	昭和 4 5 年 3 月 2 5 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)金属工学専攻
学位論文題目	Ni-C合金の凝固

(主査)

論文審査委員	教授 音谷 登平	教授 大平 五郎
	教授 井垣 謙三	教授 平野 賢一

論 文 内 容 要 旨

I 結 言

金属の凝固の研究は他の分野に比べてかなり遅れていると考えられるが、最近半導体の研究、あるいは鉄鋼・非鉄金属における連続鑄造の技術の発達に伴ない、凝固機構をはじめとして凝固の基礎的な問題に対する解明が強く要望されている。

合金の凝固と云う立場からみると、Ni-C合金はFe-C合金と比較した場合、球状および片状黒鉛を晶出する共晶合金である云う類似性ととも、炭化物の生成がほとんど起らず共析変態も存在しないと云う単純性により、Fe-C合金に対する格好なモデルと考えられる。さらに、微量の硫黄(S)を含むNi-C合金を一方向的に凝固させた場合、黒鉛が球状および片状に晶出した層が成長方向に垂直に交互に現われた特異な周期的縞状組織を呈した。かかる組織としては、古くから

セガングリングが知られていたが、近年 In-Sb やアルカリハライドについて、また最近では Al-Si, Fe-C-Si あるいは鋼等の金属についても報告された。しかしそれらは単に現象発見の報告または定性的な説明しかなされていらない。本研究は、Ni-C に現われるこの縞状組織の生成機構を可能な限り定量的に追求することにより、この系の凝固機構を明らかにしようとしたものである。

II 実験および結果 — 1 —

(縞状組織の生成と凝固条件)

1) まず鑄造実験においては、上部が溶解炉、下部が鑄型から成る縦型炉を用いた。電解 Ni および電極黒鉛から溶成した Ni-C 素材を黒鉛るつぽで高周波溶解した。所定温度に達した後所定量の S を添加し、黒鉛ストッパーを抜いた下部の黒鉛管鑄型 (23 mm ϕ) に鑄込み、下端に接した水冷銅板により溶湯を下方から一方向的に凝固させた。この時鑄型には三本の熱電対を水平に挿入し、各位置における熱分析を行なった。得られたインゴットの縦断面の代表的マクロ組織を Photo. 1 に示した。中央の領域の明部と暗部は、顕微鏡組織である Photo. 2 の球状部 (写真の上下の部分) および片状部 (中央の部分) に各々対応し、これらは下端の冷却面に平行に交互に現われ、縞状組織を呈していた。

2) 添加 S 量を変化させると、S = 0 ppm では全面が球状であったが、S = 50 ~ 150 ppm では縞状組織が現われた。S = 300 ppm では縞はかなりくずれ、さらに S を増すと大部分が片状層となった。ただしいずれのインゴットも下端部数 mm は球状層、また S = 0 ppm 以外のインゴットでは、外気に触れる上部および黒鉛鑄型に接した側方部は片状であった。

3) S 濃度を 0 \rightarrow 300 ppm と変化させた時、縞の球状層の厚さは約 10 mm \rightarrow 2 mm と著しく減少したが、片状層厚は 2 mm 前後でほとんど変化がなかった。

4) 凝固の順で、球状層 \rightarrow 片状層境界はマクロ的には平滑であるがミクロ的には凹凸が激しく、片・球両層共存域があった。一方片状層 \rightarrow 球状層境界はマクロ的には凹凸が激しいが、ミクロ的には両層の境界は判然としており、境界に沿って黒鉛粒子が並んでいた。

5) 球状層のマトリックスには多くの結晶粒がみられ、その多くは成長方向に伸びていた。また黒鉛球の大きさをみると、冷却端直上の球状層中のそれは、他の球状層中のそれより小であった。

6) 片状層は成長方向に伸びたデンドライトと片状黒鉛共晶から成っていた。球状層近くの片状黒鉛は微細ないわゆる過冷黒鉛であり、片状層終了域ではそのセル境界が成長方向に形成されていた。

7) 代表的インゴットにおける球状層内の結晶粒のサイズをみると、水冷板直上の球状層では平

均0.15 mm, その他の球状層では0.2~0.3 mmとほぼ一定となり, 明らかに両者に差があった。一方, 片状層中のデンドライトの一次アーム間隔は0.2~0.3 mmで, 上述の球状層の結晶粒サイズにほぼ等しかった。

8) 熱分析によれば, 球状黒鉛生成時の冷却曲線は鑄鉄の場合と同様な傾向を示し, 全面球状層である $S=0$ ppmの時は停点温度が S 添加の時に比べて10~20℃低かった。

9) 縞生成時における固-液界面前方の温度勾配は15~45℃/cmであり, 一般にこれが小さいほど縞はよく発達した。

10) 縞が形成される時の凝固速度(R)は, 鑄造法においては15~30 mm/minであった。

11) 「チョコラルスキー法」により R を変えた実験によれば, 黒鉛が片状から球状に転換する臨界の凝固速度(R^*)は, $S=0$ ppmのとき3 mm/min前後であった。

12) 鑄造法と同じ黒鉛をつぼで加熱・溶解したのち, コイルを上方に所定の速度で移動させながら下端を冷却した「コイル引上げ法」によれば, $S=0, 50$ および150 ppmにおける R^* は各々3~5, 6~9 および9~11 mm/minの間に存在することがパーテストの結果から明らかになった。これより $S-R^*$ 曲線が得られた。

13) 10 mmφの黒鉛をつぼに装入した試料をW線抵抗炉で加熱・溶解し, これを所定速度で下方に移動した「試料降下法」によれば, R^* の値は「コイル引上げ法」の結果に一致した。また降下速度が R^* 以下では全面片状であったが, R^* 以上の時は縞が出現し, 降下速度が著るしく大(44 mm/min)の時は側部以外は全面球状層であった。

14) R^* 附近のインゴットの組織観察から, 縞の球状層の発達段階が推察され, その結果球状層は[Niマトリックス+黒鉛球]の多数核発生的凝固で生成すると考えられた。

Ⅱ 実験および結果 — 2 —

(縞状組織の特性等)

15) 放射性同位元素 ^{35}S を利用して, マクロおよびマイクロオートラジオグラフにより S の偏析を調べたところ, S は片状層では黒化度弱く均一に分布し, 球状層では黒化度の強い点状に, しかもこれが粒界に沿って分布していることが観察された。

16) 両層からの放射能強度を測定した結果, 片状層中に比べて球状層中には約20%多く存在し, これは通常の化学分析によっても確認された。

17) 同じくオートラジオグラフによれば, Ni-S中のインゴット(鑄造法)中の S の分布はNi-C-S中の球状層のそれに類似し, 抽出した介在物のうち, 硫化物はNiS(Millerite)であった。

18) 球状部のマトリックス, 片状部のそれ, およびデンドライト中の固溶炭素濃度をX線マイクロアナライザーで定量した結果, 各々0.45~0.6, 0.4~0.5および0.2~0.3 wt% Cなる値が得られ, 球状部は片状部よりやや高く, またデンドライトは両者の約半分であった。

19) 背面ラウエ法およびエッチピット法によれば, 球状層のマトリックスおよび片状層中のデンドライトの成長方位はいずれもほぼ[100]であって, これは純Niのそれに等しい。

20) Sと同族元素でありかつ類似の影響を及ぼすと考えられる酸素によっても縞状組織が出現した。ただしこの縞は二・三の点でSのそれとは異なる特徴を示し, 両者は明確に識別可能であった。

IV 考 察

以上の実験結果から, Ni-C系においては徐冷状態では片状層が生成した。従って縞状組織の生成機構の解明にはまず凝固速度(R)の増大に伴う球状層の発生機構を明らかにせねばならない。

凝固速度(R)コントロール実験によれば, 片状層はRが小さくS量が大の時ほど, また球状層は逆にRが大きくS量が小ほど生じ易かった。一般にRと過冷度とは対応関係にあると考えられるから, 球状層の生成は, この過冷度がある臨界値(ΔT^*)を越えた時であるとみなされる。一方, Ni-Cインゴット(鑄造法)で現われた球状層のうち, 水冷板直上のそれと, その他のそれとは結晶粒径や黒鉛粒径に著しく相異があった。前者は熱的過冷で生じたことがほぼ明らかであるから, 後者の生成には別の機構による過冷却を考えるのが妥当であろう。即ち合金において発生すると考えられている組成的過冷である。そこでこれを検討してみた。

Tillerらによれば, 凝固が平滑界面で進行すると仮定した時, 定常状態に達するまでの固体中の溶質分布 C_s は次式で与えられる。

$$C_s = C_0 \left\{ (1 - k_0) \left[1 - \exp\left(-k_0 \frac{R}{D} x\right) \right] + k_0 \right\}$$

ここで, C_0 は凝固前の溶質初期濃度, k_0 は溶質の平衡分配係数, D は液体中の溶質の拡散係数, x は凝固開始原点からの距離を表わす。この時の特性距離(定常状態到達への一つの目安となる距離) x_s は, $x_s = D/k_0 R$ で与えられる。溶媒をNi, 溶質をSとした時, 上式に所定の値を代入すると, $x_s = 3.5 \sim 0.35 \text{ mm}$ となり, これは縞の片状層の厚さと同じオーダーになる。一方, 定常状態に達した時に, 界面前方液中に生じる組成的過冷度 ΔT_c は次式で与えられる。

$$\Delta T_c = \frac{m C_0 (1 - k_0)}{k_0} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{R}{D} x'\right) \right\} - G x'$$

ここで, x' は液体中の任意の点の界面からの距離, m は状態図における液相線の傾き, G は液体中の温度勾配である。組成的に過冷された領域の長さ x'_c は, この式にもとづいて計算されるが,

その値は、 C_0 、 R および G の実験値に対応して $x'_0 = 5.0 \sim 2.5 \text{ mm}$ となり、これは縞の球状層の厚さに等しいオーダーである。

こうして片状層厚は“Initial Transient”領域の長さに、球状層厚は組成的過冷領域の長さに各々対応させることが可能になった。逆にこの考え方に立つならば、片状層は連続的に、球状層は多数核発生的に凝固が進行すると予想され、Ⅱに述べたデータの大部分を統一的に理解することができる。従ってこれらの結果を考慮した上で、以下の様なNi-C合金の縞状組織の生成機構を提案したい。

(i) まず水冷板直上部では、急冷により熱的過冷が生じその過冷度が一定値 (ΔT^*) 以上の領域においては球状層が生成する。

(ii) ついで凝固潜熱発生のため、界面前方液中の過冷度が減少して ΔT^* 以下になると、まずデンドライトが発生し、その樹間を片状共晶が成長する。即ち片状層である。これは連続凝固であり、この間 S は界面前方液中に濃縮を続けるため、組成的過冷も漸増する。

(iii) この組成的過冷度がある値に達すると、このうち ΔT^* 以上の領域にわたり多数核発生的凝固が起こり、球状黒鉛層が生成される。

(iv) この多数核発生的凝固により、凝固潜熱は急速に放出されるとともに S は粒界に捕捉される。従って界面前方の過冷度は減少して ΔT^* 以下となり、(ii) に述べた様に再び片状層が生成されはじめる。

以後これがくり返されて、縞状組織が生成されることになる。

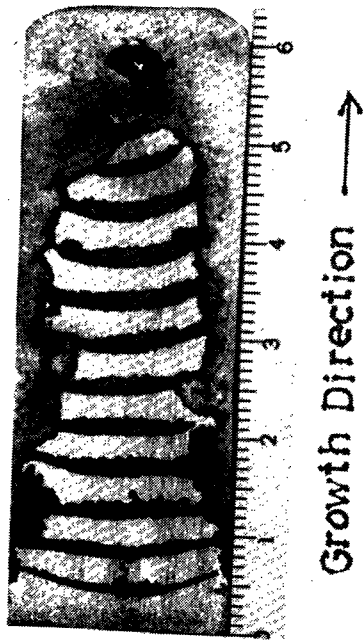


Photo. 1



Photo. 2

審査結果の要旨

金属の凝固の研究は固体の変態等の他の分野に比較して遅れているが、最近連続鋳造の技術の発達に伴い、凝固機構の解明が強く望まれている。

本論文は、鋳鉄と類似性を有するNi-C共晶合金における特殊な縞状組織の生因の探究を中心にして、金属の凝固機構を解明せんとしたもので、全編9章よりなる。

第1章は序論で、Ni-C合金が共晶凝固に際して片状または球状の黒鉛を晶出すること、ある条件下で、片状または球状黒鉛が交互に晶出した縞状組織が出来ることを述べ、さらに近年In-Sn、Al-Si等の合金が凝固するとき、特有の周期的現象が現われることが報告されていることを述べている。

第2章ではNi-C合金を鋳造法で一方向凝固させるとき、縞状組織が出来るのは硫黄濃度が50～150ppm、凝固速度が15～30mm/minであることを明らかにした。

第3章では、試料降下法等により、凝固速度を大きく変えた実験を行ない、黒鉛が片状から球状に転換する臨界凝固速度と硫黄量との関係を明らかにした。

第4章では、オートラジオグラフ等により、硫黄の偏析を調べ、硫黄は球状層により多く偏析し、また両層で存在形態が異なることを示した。

第5章は添加元素として、硫黄と同族元素である酸素に関する実験で、この場合も縞状組織が形成されるが、硫黄の場合と多少異なることを明らかにした。

第6章では球状部および片状部のマトリックス等の固溶炭素濃度をX線マイクロアナライザーにより定量している。

第7章では、背面ラウエ法等でマトリックスの成長方位を決定し、球状層内のそれはほぼ〔100〕で純Niの柱状晶の成長方位に等しいことを明らかにした。

第8章では、2～7章で得られた実験結果にもとづき、Ni-C共晶合金に現われた縞状組織の生成機構を考察し、この組織の形成は、固相の成長に伴う硫黄の排除で生ずる固液界面の液側における硫黄の濃縮とそれに付随する組成的過冷で説明され得ることを示した。

第9章は総括である。

以上要するに、本研究はNi-C共晶合金に現われる片状黒鉛と球状黒鉛からなる縞状組織の成因に関し、硫黄濃度、凝固速度、偏析等を多角的に検討し、この縞状組織の生因が組成的過冷によって説明出来ることを示した。これは金属の凝固に於ては、微量の溶質の共存により引き起こされる組成的過冷が重要な因子たりうることを明らかにしたものであり、凝固機構の解明を通じて金属工学に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。