

鑄造材の組織形成とその制御

千星 聡

はじめに

金属材料のほとんどは、製造工程を源泉まで遡れば溶解－鑄造法を経て製造されている。例えば、転炉で精錬された溶鋼は、図1のような連続鑄造プロセスにより「鑄塊」となり、その後に圧延や鍛造、押出、引拔などの塑性加工を介して、板、棒、管、線材など種々の素形材に加工される。また、溶融金属(溶湯)を砂型や金型に流し込み、直接製品に近い形状を付与する「鑄物」も身の回りに多い。

鑄塊や鑄物のような鑄造材の品質は凝固組織と密接な関係がある。そのため、健全な鑄造材を製造するには、凝固現象にともなう組織形成の機構をよく理解し、適切な条件で鑄造することが重要である。実際には、必要に応じて鑄造後に熱処理や塑性加工により凝固組織の改質も図る。本稿では、典型的な金属・合金系の凝固組織の形成過程および凝固組織を制御するための知見を簡単に説

明していく。紙面の制約上、素形材製造のための鑄塊材を念頭に置くが、鑄物材を作製する場合も基本的な考え方は同じである。

鑄造組織の形成

マクロ組織

金属材料の凝固組織をマクロからミクロスケールの順で考えていこう。鑄塊の断面は、図2のような肉眼でも確認できるマクロ組織を呈する。一般に、鑄塊は鑄型近くの微細な「チル晶」(chilled crystal)、長い結晶の「柱状晶」(columnar crystal)、粒状の「等軸晶」(equiaxial crystal)によって構成されている。

チル晶：溶湯が冷却能力の高い金型に鑄込まれると、鑄型に接した溶湯で多数の結晶核が生成されるので、鑄型壁付近に微細な結晶粒が形成される。これをチル晶と呼ぶ。

柱状晶：通常はチル晶が形成された後も鑄型付近よりも内部の溶湯部で温度が高い状態が続く。この時、チル晶の中で結晶成長容易方向と温度勾配方向が一致した結晶が優先的に内部へ向かって成長する。その結果、長い柱状の結晶粒が形成される。これを柱状晶と呼ぶ。

等軸粒：鑄型付近から柱状晶が成長する一方で、鑄型内部で溶湯が冷されると、柱状晶の発達と並行して溶湯内でも結晶核が生成・成長する。その結晶核はどの結晶軸方向にも等しく成長し、ランダムな結晶配向性をもつ。このような結晶を等軸粒と呼ぶ。

チル晶、柱状晶、等軸粒それぞれの占有率は素材の組成や鑄造条件(冷却速度、鑄型の温度、溶湯注入時の対流など)によって大きく変化する。例

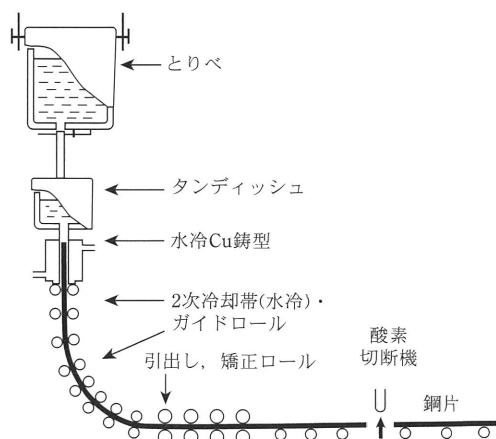


図1 連続鑄造プロセスの模式図¹⁾。この工程で一辺数十 cm ～数 m の断面をもつ鑄塊が製造される。

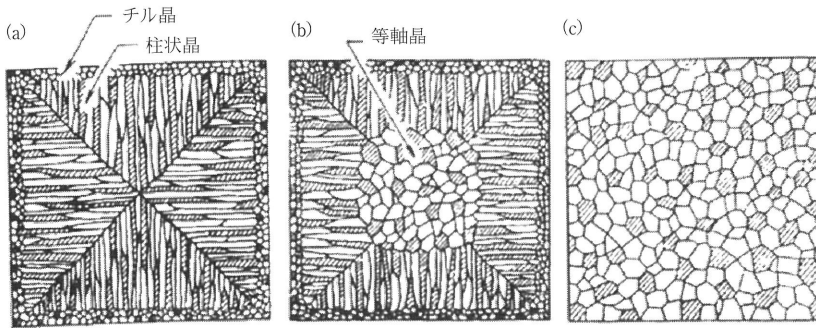


図2 (a) 純金属, (b) 低合金, (c) 高合金鑄塊材のミクロ凝固組織。

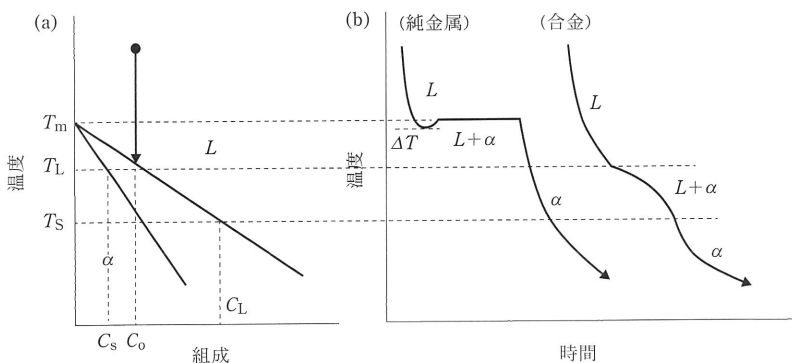


図3 (a) 部分状態図と (b) 純金属および合金の冷却曲線。

例えば、純金属の溶湯を過熱の小さい状態で鑄型に鑄込んだ時は図2 (a) のような組織となる。つまり、鑄型壁面から広い範囲にチル晶が生成され、次いで柱状晶が形成される。しかし、純金属では合金でみられる組成的過冷（詳細は後述）が起こらないため等軸晶は生成されにくい。合金を鑄造した時には組成的過冷が起こるため鑄型内部でも核生成が起こり、通常は図2 (b) のような組織となる。溶質濃度が高いほど、あるいは冷却速度が遅いほど等軸粒領域が広がり、図2 (c) のような組織を呈する。

ミクロ組織

ミクロ組織は顕微鏡で観察できるスケール（1 mm ～数 μm ）のものであり、ここではチル晶、柱状晶、等軸粒の各結晶粒内でみられるサブ組織を指す。ミクロ組織の形成でポイントとなる考え方は「過冷却」(supercooling) である。これによって、固液界面の安定性が変化するため、溶湯中の

固相結晶の成長様式が異なる^{*1}。ここでは、純金属と合金の凝固に分けて説明する。

純金属の凝固

純金属の溶湯は鑄型に鑄込むと図3 (b) のような冷却曲線を示す。つまり、溶湯は凝固直前に一端は過冷却状態になるが、凝固中では相律を遵守して融点 T_m で一定となる。過冷却 ΔT の程度は金属によって異なるが、アルミニウムや銅などでは 1°C 以下である。過冷却状態になると溶湯内に結晶核が生成し、その後結晶核が成長して凝固組織が形成される。

具体的な結晶生成・成長過程を考察しよう。図4は純金属の溶湯を鑄型に鑄込んだ時の固液界面

*1 凝固時の結晶面（固液界面）の様式は、実際には合金の組成、結晶の成長速度、温度勾配によって、平滑-セル状-セルラーデントライト-デントライト-超微細デントライト-超微細セル状に変化する²⁾³⁾。本稿では、様式は一般的なデントライトを想定している。

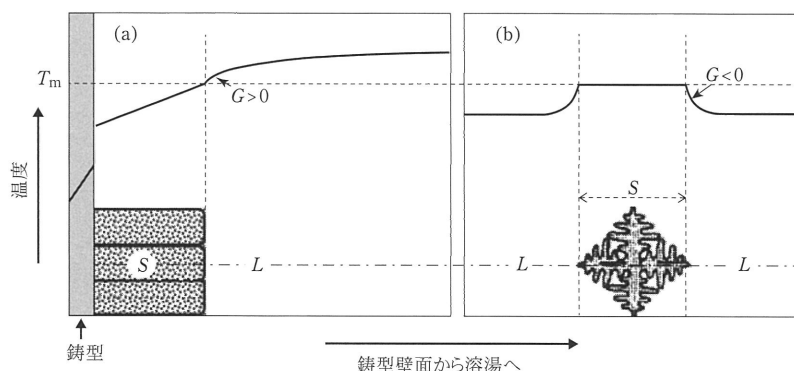


図4 純金属を鋳造したときの固液界面の様子と一破点線上における温度プロファイル。(a) 鋳型付近、(b) 鋳塊内部。Sは固相、Lは液相、 T_m は純金属の融点。

の形状と温度プロファイルを示した模式図である。溶湯を注入した直後では、まず温度の低い鋳型壁付近(図4(a)左端)で結晶核が生成する。結晶粒の潜熱が鋳型に流れて、かつ固液界面直前の溶湯がまだ十分に過冷されていない状態では、図4(a)の温度プロファイルに示されるように、固相結晶前面の溶湯の温度勾配 G が正($G > 0$)となる。このとき、固液界面に偶発的に凸部ができてその先端部は融点よりも温度が高くなるため、この凸部は自然に消滅し平坦な界面となる。

溶湯が大きく過冷されて、図4(b)に示すように溶湯中で結晶核が生成したとき^{*2}は、結晶の潜熱は十分に放出されず融点(T_m)を維持する。同時に固液界面前面の溶湯では過冷が進み、温度勾配 G は負($G < 0$)となる。このような場合は、図5(a)、(b)に示すように一度結晶表面(固液界面)に凸部ができるとその先端は融点よりも低いので、凸部はどんどん液相側へ伸びていく(図5(c))。やがて、図5(d)のように幹と枝の如く結晶が伸び太ることによって溶湯部が固体に変わっていく。これを「樹枝状晶」あるいは「デンドライト」(dendrite)と呼ぶ。一つの結晶核から成長した幹や枝はすべて特定の結晶方向(鉄、銅、アルミニウムのような立方構造の金属の場合では[100]方向)に沿って成長するので、最後には特定の方位をもつ

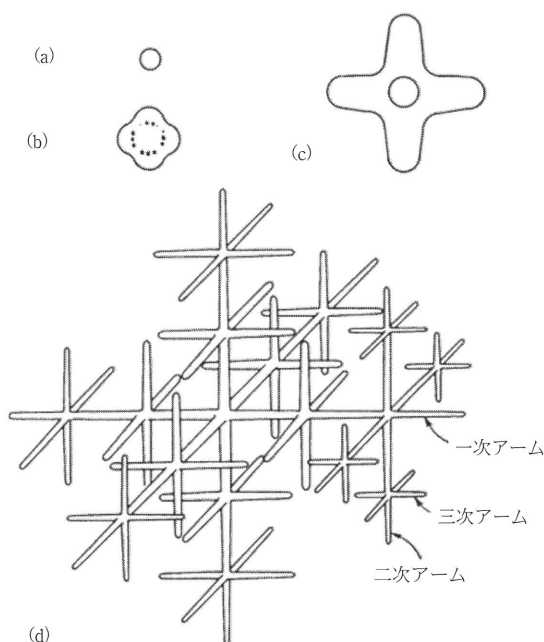


図5 樹枝状晶(デンドライト)の成長過程の模式図。

た結晶になる。

合金(固溶体合金)の凝固

純金属の凝固で起こる過冷却は熱的現象によるもののみであるが、合金ではこれに加えて固液界面近傍での溶湯の組成不均一分布をもとに生じる「組成的過冷却」(constitutional supercooling)が起こる。まず組成的過冷却を説明する。

図3(a)のような状態図をもつ系において、溶質濃度 C_0 の溶湯をゆっくり凝固させるとしよう。溶

*2 純金属では、固液界面が不安定になり樹枝状晶が発達するには大過冷が必要で、溶湯での温度勾配 $G < 0$ の状況を実現することは実際には比較的困難である。

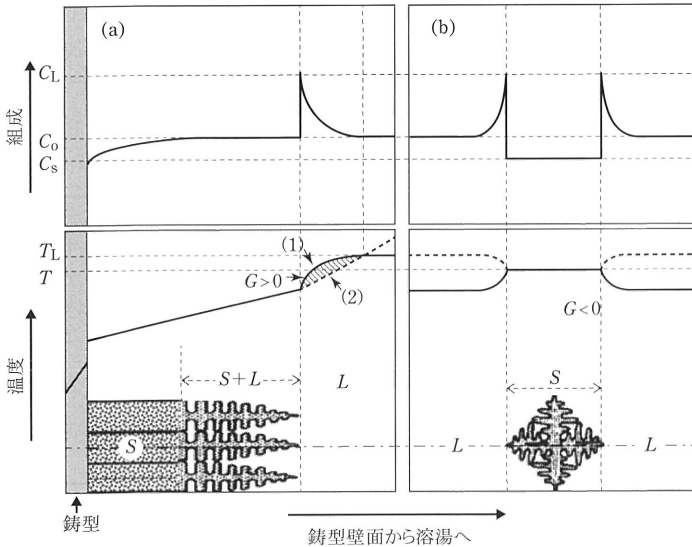


図6 図3(a)の状態図に示される合金(溶質組成: C_0)を鋳造したときの溶質濃度プロファイル(上)、固液界面の様子と一点鎖線上における温度プロファイル(下): (a) 鋳型付近, (b) 鋳塊中央部. S は固相, L は液相, T は凝固温度. 凝固は定常状態(液相中, 固相中とも十分に拡散が起こる状態)で進行すると仮定する. (a)中の曲線(1)は溶湯中の溶質濃度に対応する凝固開始温度, 直線(2)は実際の温度を表す.

湯は液相線温度(凝固開始温度) T_L になると組成が C_s の固体(固溶体)を晶出する(このとき, 平衡する液相と固相との溶質濃度の比 C_s/C_0 を平衡分配係数 k_0 という). 合金の凝固では, 固液二相領域に対応する凝固区間で徐々に凝固する(図3(b)). 凝固が定常的に進行していく段階になると, 凝固区間のある温度 T での鋳型-溶湯間での濃度分布は図6(a)のようになる. このような濃度分布をそれに対応する状態図の液相線温度に置き換えると図6(a)中の(1)で示すような曲線になる. ところが, 実際の固液界面での溶湯の温度は液相線の温度と一致し, 温度プロファイルは(2)で示すような直線状になる. したがって, 溶湯中に液相線温度よりも実際の温度の方が低い過冷却領域(図中斜線部)ができる. このような, 溶湯中の溶質濃度の濃化に起因する過冷却を組成的過冷却と呼ぶ. これが発生すると凝固時に固液界面で偶発的に凸部が生じるとその先端は冷やされてますます伸長することになり, 樹枝状晶が発達する.

鋳型壁面付近の固液界面とは別に, 溶湯の温度が低下して溶湯中に結晶核が形成されたときは, 図6(b)で示したように固液界面直前の溶湯は熱的過冷却に組成的過冷却が重畳されて, 温度勾配 G は $G < 0$ となる. よって, 純金属が大過冷された場合(図4(b))と同様に固液界面の不安定さが増し,

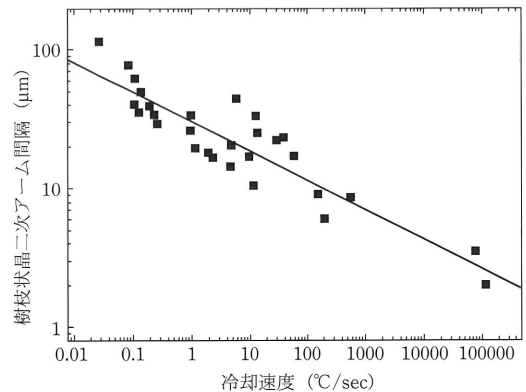


図7 Ni超合金(Ni-4.4%Cr-9.1%Co-7.6%W-5.7%Al合金)における冷却速度と樹枝状晶二次アーム間隔の関係⁴⁾.

樹枝状晶が発達しやすい.

組成的過冷却が起こる領域が大きくなると樹枝状晶の凸部が発達しやすくなるため, 枝部の間隔は短くなる. 樹枝状晶の主軸(一次アーム)や二次アームの間隔については冷却速度と強い相関があることが知られている. 図7には耐熱用Ni超合金(Ni-4.4%Cr-9.1%Co-7.6%W-5.7%Al合金)の二次アームと冷却速度の関係を示す⁴⁾. この関係はNi超合金全般で比較的再現性良くみられるため, 凝固組織を調べて二次アーム間隔を測ることにより部分的な凝固速度(あるいは凝固時間)を推定するのによく利用される.

マクロ偏析とミクロ偏析

合金の鋳塊製造(固液二相領域で分配係数 $k_0 < 1$ となる合金)では、特殊な場合(共晶合金の凝固)を除いて、凝固温度区間があるがゆえに先に凝固した部分では溶質濃度が低く、後に凝固した部分では溶質濃度が高くなる。このような組成不均一を「偏析」(segregation)という。鋳塊の偏析はマクロ偏析とミクロ偏析に大別される。マクロ偏析は鋳塊の鋳型に接した外周部-中心部間、あるいは上部-中部-底部間でみられる肉眼的スケールの偏析である。これに対し、ミクロ偏析は樹枝状晶において幹部-枝部間、あるいは結晶粒界-粒内間でみられる顕微鏡的スケールの偏析をいう。

偏析が形成されると、鋳塊材内で性質が不均質になり、その後の塑性加工や最終製品の品質に影響を及ぼすため、できるだけ除去したい。一方、合金の鋳造工程では原理上多かれ少なかれ偏析が残る。よって、実践的には偏析が残存したとしても後工程で除去できるレベルに抑制することを心掛ける。鋳造工程で偏析を抑制するには、下記のような方策がある。

- ・状態図において固液二相領域を小さくするような合金元素を添加する(二相領域が大きいほど偏析が起こりやすい)。
- ・図7から勘案されるように、急冷凝固により樹枝アーム間隔を小さくし、ミクロ偏析の周期を小さくする。
- ・溶湯をよく攪拌し、結晶粒を微細化する。近年では、電磁誘導攪拌により溶湯内に結晶核生成サイトを増やし、鋳塊全体に微細な等軸粒組織を発達させて、マクロ偏析を低減させる研究事例もある⁵⁾⁶⁾。

実際の鋳塊組織と偏析の除去

ここでは、いくつかの実例を通して、鋳塊組織に形成される偏析とそれを除去するための合金設計や組織制御の考え方を記す。

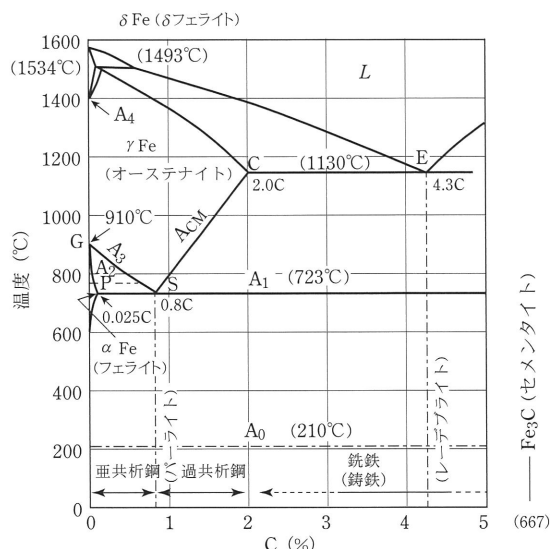


図8 Fe-C系合金の部分状態図¹⁾。

鋼の鋳塊組織と制御

リムド鋼とキルド鋼

図8にFe-C系状態図を示す。一般に2.0%以下の低炭素を含んだFe-C系合金を鋼と呼ぶ。鋼を転炉にて精錬した後では溶鋼内には多量の酸素(O)が含まれる。その溶鋼を鋳型に注入すると、温度が低下するにしたがって $C + O \rightarrow CO \uparrow$ (C, Oは溶鋼中に溶けているC, Oを示す)の反応が進む。この反応を「リミングアクション」(rimming action)という。これがあまり激しいと鋳塊はCOガスのために巣だらけになる。これを防ぐためにMn, Si, Alなどの脱酸剤を添加して溶鋼中のOを酸化物として固定にする。Mnあるいは(Mn+Si)で軽く脱酸した鋼を「リムド鋼」(rimmed steel)^{*3}、(Mn+Si+Al)を併用して強く脱酸したものを「キルド鋼」(killed steel)^{*4}という。

*3 リムド鋼: 'リムド(rimmed)'は「ふち」のついたという意味。リムド鋼は、鋳塊外周部がFeの純度の高いリム層(ふち)で覆われているため、それを圧延してできる板材では表面が美しく、溶接もしやすい。

*4 キルド鋼: 脱酸処理が十分に行われているため、キルド鋼はリムド鋼と比べて炭酸飲料の気の抜けたように、つまり「キルド(killed)」「殺された」ように凝固する。

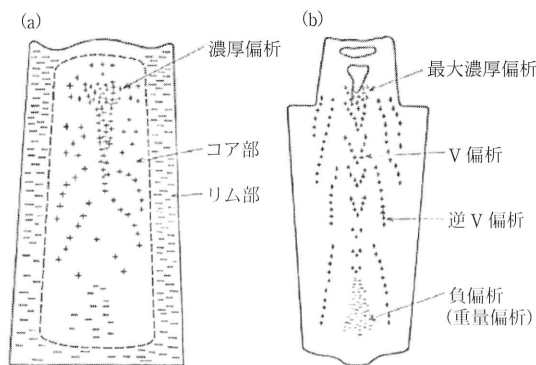


図9 (a)リムド鋼, (b)キルド鋼の断面マクロ組織。(+: 不純物濃縮部(正偏析), -: 高純度部(不純物希薄部)(負偏析))。

図9にリムド鋼およびキルド鋼のマクロ組織を示す。リムド鋼では、溶鋼が鋳型に注入されると対流しながら鋳型周辺から凝固が起こる。固液界面前面の溶鋼はCOガスの発生により激しく攪拌されるため、樹枝状晶が形成されてもすぐ細分化されてしまう。このため、鋳塊外周部(リム層)ではミクロ偏析が小さく、その平均組成は純鉄に近い。一方、不純物は中心部まで運ばれていき、リム層の内側に小気泡の列(管状気泡)ができる。凝固が進むにつれてリミングアクションは次第に収まってくるので、中央の偏析状況は後述のキルド鋼の偏析分布と似ている。リムド鋼では脱酸と同時に脱炭が起こるので、炭素の多い鋼は向かない。普通鋼(低炭素鋼)は全てリムド鋼である。

キルド鋼は(Mn+Si+Al)で強く脱酸されるためリミングアクションが起こらず静かに凝固が進行する。そのため、キルド鋼では鋳塊外周部で樹枝状晶が発達しやすくなり、樹枝状晶のアーム間に不純物が蓄積される(ミクロ偏析は顕著となる)が、マクロ偏析はリムド鋼より目立たない(図9(b))。また、COが発生せずに管状気泡ができないため鋼鋳塊頂部に大きな引け巣ができる。この部分は切り捨てからリムド鋼よりも歩留まりは悪くなるが、品質は内外とも比較的健全となる。このため、特殊鋼(高炭素鋼、高合金鋼など)はキルド鋼から製造されることが多い。キルド鋼の歩留まりを良くするために、図1で示した連続鋳造

が普及している。

ここで、図9のマクロ組織で示されるように、平均よりも溶質濃度が高い部分を一般に「正偏析」、低い部分を「負偏析」と呼ぶ(図9中の「+」「-」印がそれぞれ正偏析、負偏析)。また、鋳型内部でOや硫黄(S)やリン(P)などのFeよりも軽い不純物が濃縮されたために比重が減少した溶鋼が浮かび上がりながら凝固したのが「逆V偏析」、鋳塊中央部で凝固収縮のために発生した収縮孔に不純物が多い溶鋼が引き込まれて凝固したのが「V偏析」である。凝固の初期段階で樹枝状晶として生成・成長した溶質濃度の低い(つまり、比重の大きい)結晶が溶鋼中に沈殿して凝固した底部の負偏析を特に「重量偏析」と呼ぶ。

鋳塊の熱処理(熱間加工)

通常、鋼の鋳塊は製造後に熱間(鉄鋼材料では $\sim 850^{\circ}\text{C}$ 以上)での圧延や鍛造などに供せられる。この熱間加工では、高温保持により変形を容易にして鋳塊を所望の形状にやすくすること以外に、偏析を除去し組成の均質化すること、動的再結晶によって結晶粒径を整えて製品特性の向上を図ることを目的としている。(熱間加工による組織制御の詳細は次稿に譲る。)キルド鋼では、熱間加工工程でミクロ偏析を除去すると同時に、小さな管状気泡を圧着除去している。

鋳塊の熱間加工は、高温ほど変形抵抗が低下し、拡散も促進され偏析を除去するので好都合である。しかし、材質によっては「熱間脆性」に気を付ける必要がある。鉄鋼の鋳塊では、OのほかにSやPも不純物元素として混入されている。Sは鋼にほとんど固溶せずにFeSとして粒界に偏析するが、FeSとFeの共晶点が 985°C であるため、それ以上の温度では粒界が溶融して粒界破壊を起こす。これを「赤熱脆性」(red shortness)という。したがって、鋼の熱間加工では共晶点を超えないように留意する必要がある。実際には、赤熱脆性を抑制するには鋳造工程で溶鋼をMnで十分脱硫するのが常套手段である。MnSは熱間加工温度で溶融しないので、粒界破壊は起こらない。逆に切削性が良

くなることから、この種の鋼を快削鋼と呼ぶ。

他の金属でも鉄鋼と同様の熱間脆性が現れることがある。例えば、Ni 合金も微量の S を含有することで熱間脆性を示すようになる。これを防止するには Mg で脱硫することが有効である。タフピッチ銅（純銅の一種）では、不純物として 0.02～0.05% の酸素を含有する。これを熱間（純銅では 600℃ 以上）で鍛錬すると、材料に含有される酸素と環境中の水素とが反応して、粒界脆性が起こる（いわゆる、水素脆化）。これを防止するためには、鋳塊中の酸素を低減させるか、熱間鍛造中の雰囲気および温度を制御することが有効である。

Cu-Ni 合金でのミクロ偏析と均質化処理

Cu-Ni 系状態図は図 10 (a) に示すように、液相でも固相でも Cu と Ni がお互いに完全に溶け合う全率固溶体型状態である。例えば、Cu-35%Ni の組成をもつ溶湯を冷却したときの凝固過程を考えてみよう。ここでは、溶湯中では十分に拡散が起こり組成は均質になるが、固相では拡散が不十分であると仮定する（一般の凝固はこの仮定が妥当であることが多い）。組成 Cu-35%Ni の合金溶湯を冷却すると、液相線（温度 $T_L = 1260^\circ\text{C}$ ）で組成 Cu-35%Ni の液相から平衡組成 $S_1 = 50 \text{ at.}\% \text{Ni}$ の Ni が濃縮された初晶が晶出し始め、凝固が開始する。凝固温度区間では、固液界面では平衡状態が維持されるので、局部的にみれば固液界面の凝固部濃度は固相線をたどり、図 10 (c) のように組成が中心から $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3 \rightarrow S_4$ と変化して結晶が形成される。結果として、結晶内には図 10 (b), (c) の等濃度線で示すようなミクロ偏析が形成される。一方、固相全体の平均組成は平衡状態図の固相線よりも低濃度側にずれて図 10 (a) の $S_1 \rightarrow S_2' \rightarrow S_3' \rightarrow S_4'$ のような曲線を辿る。したがって、平衡状態では温度 $T_2 = 1210^\circ\text{C}$ で完了するはずの凝固は、実際にはそれよりも低い温度 T_4 まで低下しないと完了しない。

ミクロ偏析を除去するためには、通常は、鋳造工程後に固相線（直）下の温度で長時間加熱して、溶質原子を十分に拡散させ、組成の均質化を

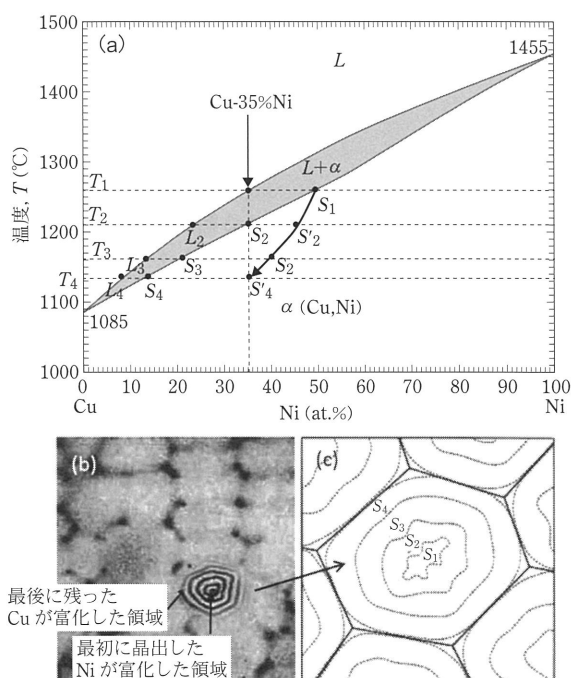


図 10 (a) Cu-Ni 系二元系状態図⁷⁾, (b) (c) Cu-Ni 合金のミクロ凝固組織と模式図。

図る。これを「均質化処理」(homogenization)または「拡散焼鈍し」(diffusion annealing)という。どの温度、時間で均質化処理するかは、簡便には次の Einstein の式から見積もることができる。

$$x = 2(Dt)^{1/2} \quad (1)$$

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

ここで、 D (m^2/s) は拡散係数、 x は拡散距離、 t は時間 (s) である。 D_0 (m^2/s) は振動数因子、 Q (kJ/K) は活性化エネルギーと呼ばれる値であり、金属データブック⁸⁾や物質材料研究機構⁹⁾が公表するデータベースから知ることができる。 R は気体定数 (8.31 kJ/Kmol)、 T (K) は温度である。

熱処理温度 T や時間 t から概算される拡散距離 x がミクロ偏析の組成変動距離（具体的には、平均結晶粒径）以上になるように熱処理条件を設定する。式 (1), (2) から温度が 10°C 上がれば、同じ時間で拡散距離は約 2～3 倍、しかし時間が 2 倍になっても拡散距離は 1.4 倍程度だけ増加すると概算される。つまり、凝固偏析を効率的に除去するには、なるべく高温で熱処理を行うことが効果的である。

また、均質化処理前に塑性加工を施し、材料内にひずみを導入させておくと均質化が加速される。

おわりに

金属・合金の鑄造材における組織形成と、組織制御のための対処法に関して概説した。合金の鑄塊材では、凝固現象にともなうある程度の偏析が導入されてしまう。鑄造工程では、合金組成の調整や鑄造条件によって最終製品に影響が出ないレベルまで偏析を抑制することが肝要である。実際には、鑄造後に残された偏析は、後工程の熱間加工や均質化処理によって除去される。基本的には、加工性が保証されると同時に不必要な相変化が起こらない条件を見極めて、効率的に行うことが求められる。

一方で、凝固現象は、液体-固体の状態変化(相変化)、冷却に伴う熱移動、凝固収縮-熱収縮による力学的現象、対流や拡散などの物質輸送等が素過程であり、これらの因子が複雑に関係し合いながらダイナミックに進行する。これに起因して、凝固条件がわずかに変化しても鑄造組織は敏感に影響を受ける。そのため、凝固理論やコンピューター解析が進化した昨今でも鑄造材の組織形成過程は十分に把握できたとは言いがたいのが現状である。このことを鑑み、本稿はあくまで基礎的

知見の整理にとどめている。踏み込んだ解釈が必要な場合は参考文献¹⁾²⁾¹⁰⁾等に目を通していただきたい。

参考文献

- 1) 門間改三, 須藤一: 構成金属材料とその熱処理, 日本金属学会編, (1988).
- 2) 井川克也編: 鑄造工学, 日本金属学会, (1992).
- 3) Y. Zhang, B. Hung and J. Li: Metall. Mater. Trans. A, **44A** (2013), 1641-1644.
- 4) 綾田研三, 成田貴一, 森貴資, 大西稔泰: 鉄と鋼, **67** (1981), 1278.
- 5) 大福根康夫, 吉田政博, 犬丸晋: 住友軽金属技法, **25** (1984), 8.
- 6) 銅および銅合金の基礎と工業技術, 日本伸銅協会編, (2016).
- 7) H. Okamoto: DESK HANDBOOK, Phase diagrams for binary alloys (2nd ed.), ASM International, (2010).
- 8) 金属データブック, 日本金属学会編, (2004).
- 9) 物質・材料開発機構 HP (<https://www.nims.go.jp/>)
- 10) 井川克也, 新山英輔, 田中雄一, 堀江皓, 桃野正: 材料プロセス工学, 朝倉書店, (1993).

せんぼし・さとし SEMBOSHI Satoshi

2001 東北大学にて博士(工学)取得。2003 大阪府立大学工学研究科助手。その間、ゲッティンゲン大学材料物理研究所在外研究員(2007)として活動。2009より東北大学金属材料研究所に講師として着任。2013 同所准教授。現在は、主に非鉄金属(アルミ、銅、チタン、ニッケル等)の合金設計と組織制御、透過型電子顕微鏡による微細組織観察を中心に研究を進めるとともに、産学官連携活動に従事している。