

669.14-412 : 621.746.628 : 620.192.43 : 548.713.021
 鑄塊における等軸晶領域の生成機構と鋼塊の
 負偏析の成因について*

大野 篤美**・早田 博***

Formation of Equiaxed Zone in Ingots and Negative
 Segregation in Steel Ingots

Atsumi OHNO and Hiroshi SODA

Synopsis:

99.99% Al, 99.8% Al containing 0.13% Fe and 0.07% Si, and Al-Cu alloys containing 0.1-4% Cu were solidified in static or dynamic moulds. Mechanical barriers were placed in the mould in some experiments. The equiaxed zone in castings was shown to derive from crystallites formed in the upper part of the advancing interface of solid shell during the initial stages of solidification. It was also shown that the crystallites sediment along the advancing interface of solid shell and are piled up on the bottom. The formation of these crystallites is probably due to partial remelting of dendrite cases by the marked temperature fluctuations in the melt. The formation mechanism of negative segregation in steel ingots was explained based on the experimental results.

(Received Oct. 12, 1968)

1. 緒 言

鑄塊における柱状晶帯に囲まれて存在する等軸晶領域の結晶が、いつ、どこで、いかにして生成されるかを知ることが、鑄塊における偏析、特に鋼塊の逆V偏析、負偏析領域の生成機構、各種合金鑄塊においてしばしばみられる等軸晶領域内に混在する異常粗大晶の生成機構、および結晶の微細化機構を明らかにする上できわめて重要と考えられる。

等軸晶領域の生成機構については、WINEGARD¹⁾らは、凝固界面の融液が構成的過冷 (constitutional undercooling) をうけることによって、核生成が起こるとし、GENDERS²⁾ および CHALMERS³⁾ は注湯に際し、鑄型壁で生成された結晶核が遊離し、これらが中央に運ばれて等軸晶領域を生成するものと推察した。

JACKSON⁴⁾ らは有機化合物のモデルを用いて、その凝固現象を観察し、樹枝状晶の枝が温度の繰返し変動によって容易に溶断遊離することを見出し、金属の凝固においても、柱状晶の成長過程において同様の現象が存在するであろうことを暗示した。これに対し、SOUTHIN⁵⁾ は、等軸晶領域の結晶は鑄壁から成長せる結晶の溶断ではなくて、湯面に生じた樹枝状晶からの結晶の Showering によって生成されるものであるとした。

鑄型内に注湯された溶湯が凝固するにあたって、溶湯内には熱的対流、組成的対流、あるいは注湯時の湯の揺

動、ガスの発生、注湯時の湯面の不均一上昇に伴う自由表面の振動が存在し、これらを無視して凝固現象をかたむけることはできないと考えられる。COLE⁶⁾ らは Pb 合金の凝固に際して、鑄型中に数段の金網を水平に設けることによって、溶湯内の対流をさまたげ、等軸晶領域が減じ柱状晶の発達を促進されたことを報告し、UHLMANN⁷⁾ らは、直流磁場を用いて溶湯内の対流をとめる方法によって、Al-Cu 合金を凝固せしめ、等軸晶の発生を完全に阻止し、また MELFORD⁸⁾ はこれを鋼塊に応用し、1500 oersted の磁場が、直径 3 3/4", 20 lb 以下の鋼塊の等軸晶の発生を、完全に阻止するに十分であつたことを報告している。これらの報告は、いずれも鑄型内溶湯の対流が、等軸晶領域の生成にきわめて重要な影響をおよぼすことを示すものと考えられる。

著者⁹⁾ はさきに、塩化アンモニウム水溶液を用い鑄塊凝固のモデル実験を行ない、鑄型内溶湯の中心部と鑄壁との間に大きな温度勾配が存在するときは、凝固初期において固液界面最上端付近に、マクロ的に見かけ上生成せる微細な結晶が、固液界面にそつて急速に下降し、底部に沈殿することをみとめた。

本研究においては、これらの結晶が生成する機構をさ

* 昭和43年9月本会講演大会にて発表
 昭和43年10月12日受付

** 千葉工業大学 Ph. D

*** 千葉工業大学

らに顕微鏡的に検討し、これらの結晶片は鑄型から成長しつつある樹枝状晶の枝が、急激な温度の繰り返し変動によつて溶断遊離し、固液界面にそつて沈降するものであることを観察した。かかる凝固現象が金属鑄塊の凝固においても起こるかなかを確かめるために、各種形状のスクリーンをセットせる鑄型内に、高純度 Al および Al-Cu 合金を注湯し、静置、または振動をあたえつつ凝固せしめることによつて、等軸晶領域は溶湯中における純粋な意味の核生成によつて作られるものではなく、樹枝状晶の枝の溶断によつて生成された結晶片の沈殿堆積によつて形成されること、さらに凝固初期における凝固界面の最上端部付近において、もつとも結晶の溶断による生成がおこりやすいことを明らかにした。これらの実験結果にもとづいて、鋼塊の負偏析領域の生成機構、および鑄塊の等軸晶領域に混在する異常粗大晶の生成機構を考察した。

2. 実験方法

2.1 等軸晶片生成に関するモデル実験

長さ 750 mm、幅 260 mm のガラス板 2 枚を用い、0.5 mm の間隙を有するセルを作り、その中に 38% NH_4Cl 水溶液を封入し顕微鏡下で結晶を晶出成長せしめ、セルに温風および冷風を交互に吹きつけることによつて、温度の変動を与え、樹枝状晶の枝の溶断現象を観察した。

2.2 純 Al および Al-Cu 合金の凝固

30 mesh のステンレス金網を用いて作れる板状のスクリーンを水平にセットせる 3 番黒鉛坩堝に、Al-0.2% Cu 合金 800 g を溶解し、750°C から坩堝ごと水中に挿入し、坩堝中の溶湯面より約 5 mm 上の高さまで坩堝を水にひたし、等軸晶領域の生成におよぼすスクリーンおよび坩堝の防水処理の影響を調べた。この際水中にひたしてから凝固完了に要した時間は、防水処理せるもの、および下部のみ処理せるものの両者とも約 2.5 min であった。

さらに内径 35 mm 深さ 100 mm の黒鉛鑄型に 99.99% Al, 99.8% Al (Fe 0.13%, Si 0.07%), それに 0.1~4% の Cu を添加せる合金 150 g を 750°C より注湯し、静置または振動鑄型中で凝固せしめた。振動は、鑄型を振幅 0.2 mm、振動数 50 c/s のバイブレーター上によつて、注湯完了後直ちにバイブレーターのスイッチを入れることによつて、2 sec, 4 sec, および合金が凝固完了するまで 15 sec 間あたえた。また注湯完了から 10 sec 間を経過後、バイブレーターを始動せしめ、凝固の後期のみ 5 sec 間振動を与えた。

さらに鑄型中に、円板状、または直径 15 mm の円筒状スクリーンをセットせる鑄型をバイブレーター上によつて、注湯後直ちにバイブレーターを始動させ、凝固完了まで振動を与え凝固せしめ、凝固組織の観察を行ない、結晶細片の生成機構、生成時期、生成しやすい場所の検討を行なつた。水平スクリーンは中央に直径 15 mm の、注湯のための孔をあけ、それに対してステンレススクリーンで作れるドアを取りつけ、そのドアをあらかじめ直立にひらいて注湯し、溶湯がスクリーンのレベルに達すると同時にドアを水平に閉じて注湯をつづけた。

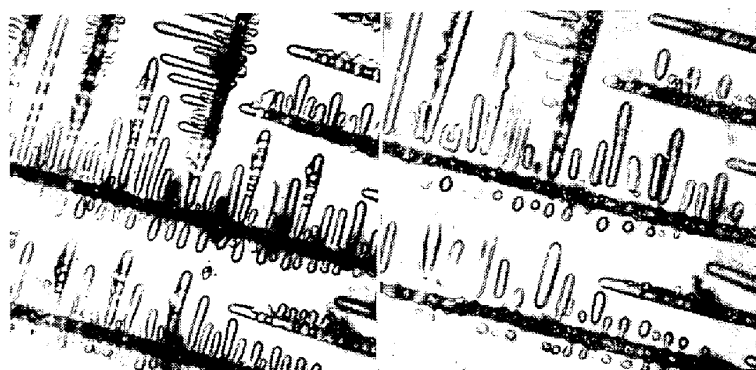
2.3 鑄型内における溶湯の動きに関するモデル実験

二面が透明ガラスからなり、両側部および底部がアルミニウムよりなる凹型の偏平鑄型（深さ 100 mm 幅 60 mm 厚さ 25 mm）に沸騰水を注湯し、湯面中央にインクを滴下して鑄型内における対流現象、および鑄型に、振幅 0.2 mm および 0.4 mm、振動数 50 c/s の振動を上下、または左右にあたえた場合のインクの動きを観察した。鑄型の一方の側壁は平滑に、他の壁面は樹枝状晶が発達せる段階における界面の対流現象を知るために、ノコギリ型に加工した。また、各部の温度変動を直径 0.3 mm の銅-コンスタンタン熱電対で測定した。

3. 実験結果

3.1 樹枝状晶の枝の溶断

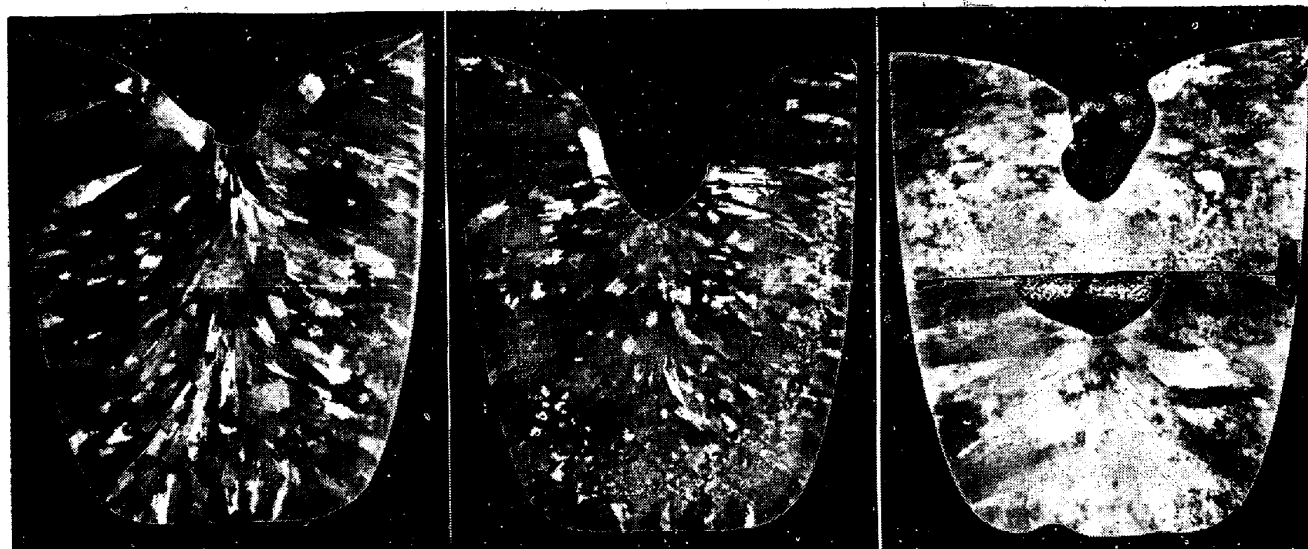
塩化アンモニウム水溶液を入れたガラスセルを、水平または垂直に保持し、顕微鏡下において結晶を晶出せしめ、温度の変動をあたえるときは、JACKSON⁴⁾ らが有機化合物を用いて得たと同様の樹枝状晶の枝の溶断現象を観察することができた。セルを水平にせるときは、連続的な結晶の成長過程においては、溶断現象はみとめられず、温度の急激な変動をあたえたとき、またはセルを常温に長く放置したとき、樹枝状晶の枝の根元のくびれから溶断するのがみとめられた。樹枝状晶を加熱すると枝の表面から溶解がはじまるが、枝が



A. Just after dendrites grew.

B. Remelting.

Photo. 1. Remelting of dendrite arms in ammonium chloride water. $\times 400$ (1/2)



A. Molten surface stationary.

B. Molten surface vibrating.

C. Molten surface vibrating.

 Photo. 2. Macrostructure of Al-0.2% Cu alloy cast ingots. $\times 0.8$ (7/10)


A. Mould stationary

B. Mould vibrating

 Photo. 3. 99.99% Al cast into graphite moulds from 750°C. $\times 1.4$ (8/11)

完全に溶解しないうちに急に冷却するときは Photo. 1 に示すごとく、枝の根元だけが細くなり、さきのほうが成長し、このような加熱冷却を繰り返すとついには根元のくびれから溶断するのがみとめられた。セルを垂直に保持せる場合は、溶断遊離せる結晶が落下するにあたり、下方の枝の溶断が促進されるのが観察された。

3.2 Al-0.2% Cu 合金の凝固

Al-0.2% Cu 合金を水ガラスで外面を防水処理せる黒鉛坩堝で溶解し、750°C から坩堝ごと水冷せる場合の鋳塊の凝固組織は、Photo. 2 A に示すごとく、ほとんど柱状晶からなり、その中に粗大な等軸晶がわずかに混在す

るのがみとめられた。坩堝の上部 30 mm を残して下部のみに防水処理を施したものにあつては、凝固初期に湯面のかすかな振動がみとめられ、鋳塊には Photo. 2 B のごとく U 字型の微細な等軸晶領域が柱状晶領域にはさまれて存在した。さらに、これに板状スクリーンをセットせる場合には Photo. 2 C のごとくスクリーン上に微細な等軸晶が凹型に堆積したが、スクリーンの下には全くみとめられなかつた。

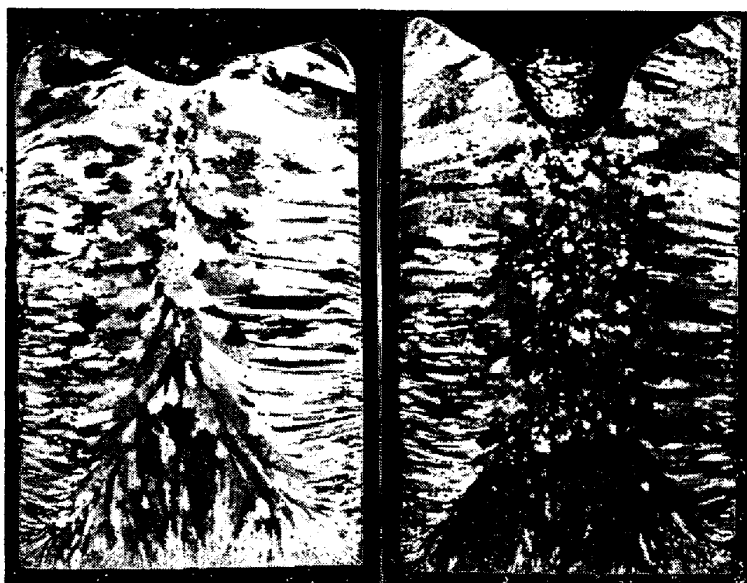
3.3 凝固組織におよぼす振動の影響

3.3.1 純度と振動

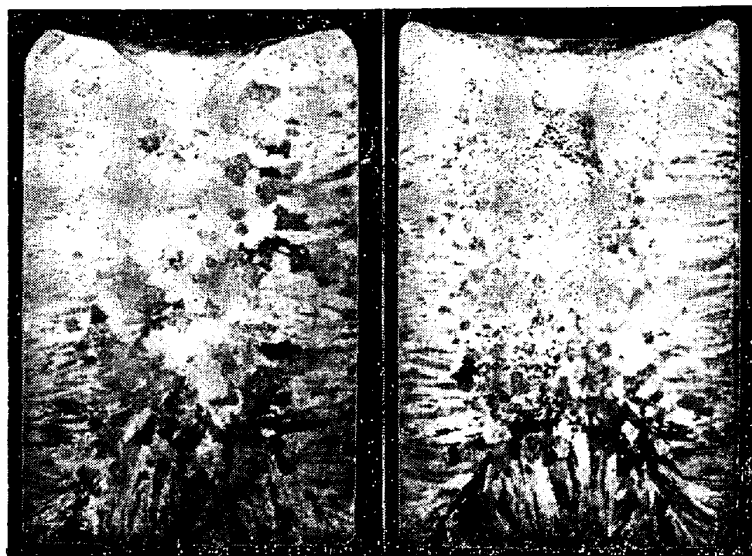
99.99% Al, 99.8% Al, およびそれに 0.1~4% の Cu を添加せる合金を、750°C から黒鉛鋳型に注湯した場合の、静置凝固組織および振動凝固組織は Photo. 3~6 のごとくである。すなわち、99.99% Al にあつては、静置凝固、振動凝固ともに柱状晶のみからなり、等軸晶の存在は全くみとめられず、溶質が存在しないときは振動の

影響を受けにくいことを示した。99.8% Al においては、静置凝固組織は柱状晶からなつたが、振動凝固の場合には柱状晶にかこまれた微細な等軸晶領域があらわれた。これに 0.1~2% Cu を添加せる場合は静止凝固においても柱状晶に囲まれた等軸晶領域があらわれたが、振動によつて、その等軸晶領域の若干の拡大、ならびに等軸晶の微細化がみとめられた。さらに Cu がますます Photo. 6 に示すごとく、静置凝固、振動凝固ともに、微細な等軸晶のみからなり、振動による結晶の微細化も明りようにみとめられなかつた。

3.3.2 振動の時期



A. Mould stationary B. Mould vibrating
Photo. 4. 99.8% Al cast into graphite moulds
from 750°C. $\times 1.4$ (8/11)



A. Mould stationary B. Mould vibrating
Photo. 5. Al-2% Cu cast into graphite moulds
from 800°C. $\times 1.4$ (8/11)

99.8% Al の溶湯を 750°C より鑄型に注湯し、約 1 mm の厚さの凝固殻ができるまで、2sec 間振動をあたえた場合は、Photo. 7 に示すごとく、Photo. 4 A の静置凝固組織とほとんど同様で、凝固殻の厚さがさらに約 5 mm になるまで約 4sec 間振動させたときは、Photo. 4 B の全凝固期間振動せしめた場合の組織と同様であった。つぎに初めの 10sec 間は静置し、後の 5sec 間のみ振動せしめた場合は、Photo. 4 A の静置凝固組織と同様であった。これらの結果は等軸晶領域の結晶の中核となるべき結晶細片の大半が、凝固の初期に凝固殻がある程

度成長した段階で、生成されてしまうことを示すものと考えられる。

3.3.3 板状スクリーン

板状のスクリーンを鑄型の中の種々の高さにセットし 99.99% Al、および Al-4% Cu 合金を静置または振動凝固した場合、前者にあつてはスクリーンに関係なくスクリーンの上下共中央に向かう柱状晶のみからなり、また後者にあつてはスクリーンの上下共微細な等軸晶からなり、凝固組織に対するスクリーンの影響は全くみとめられなかったが、柱状晶と等軸晶が共存する合金では明りようなスクリーンセットの影響があらわれた。Photo. 8 A は 99.8% Al に板状水平スクリーンを用いた場合の組織で振動によつてスクリーン上には柱状晶と中央に微細な等軸晶の領域が存在したが、スクリーンの下には、このような等軸晶領域は全くなく、振動による等軸晶片の生成は鑄型内上部で起こりやすいことを示した。

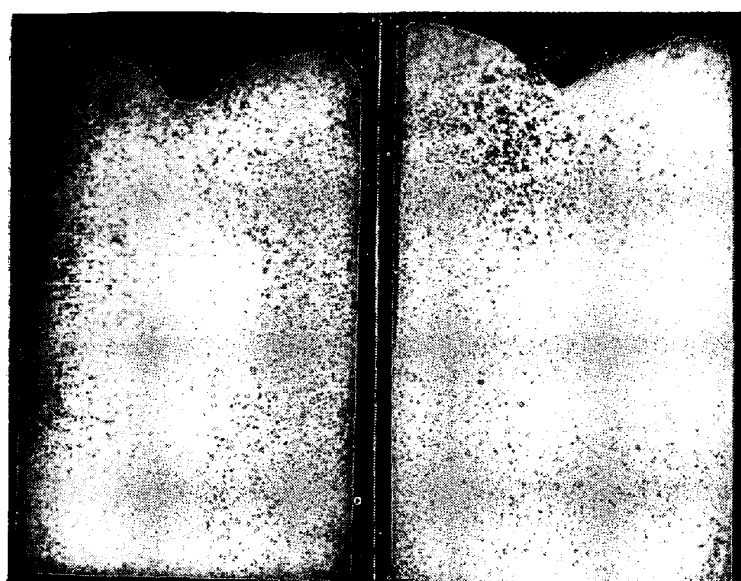
3.3.4 円筒状スクリーン

円筒状スクリーンを鑄型内に垂直にセットし、これに 99.8% Al を注湯せる場合は、Photo. 8 B に示すごとく、鑄型面から柱状晶が発達し、その先端に微細な等軸晶領域が存在したが、そのような領域はスクリーン内にはみとめられず、湯面からの showering⁵⁾ が等軸晶領域生成の主役ではないことを明らかにした。

3.4 鑄型内における湯の動き

鑄型内のいかなる個所にもつとも温度の変動が起きやすいかを知るために、ガラス壁を有する凹形扁平アルミニウム鑄型中における水の対流現象を観察した。鑄型内に沸騰水を注湯し、湯面中央にインクを滴下すると Fig. 1 に示すごとくインクは湯面にそつて横方向に流れ、鑄型面にそつて下降した。その際平滑な鑄型面では大きな乱流はみとめられなかったが、凹凸を有する鑄型面においては、特にその最上部自由表面近傍で乱流の起こることが観察された。すなわちここで温度の局部的変動がもつとも起こりやすく、したがつて結晶の溶断現象が起こりやすいことを暗示するものと考えられる。

さらに、横あるいは上下に振幅 0.2 mm および 0.4 mm、50 c/s の振動をあたえつつ同様の実験をした場合、溶湯内部における振動のためのインクの動きはほとんどみとめられず、自由表面は激しく波立ち、凹凸を有する側壁上部における乱流の発生が観察された。このことは鑄型に振動があたえられた場合も、湯面近傍の固液界面



A. Mould stationary B. Mould vibrating
Photo. 6. Al-4% Cu cast into graphite moulds from 750°C. $\times 1.4$ (8/11)

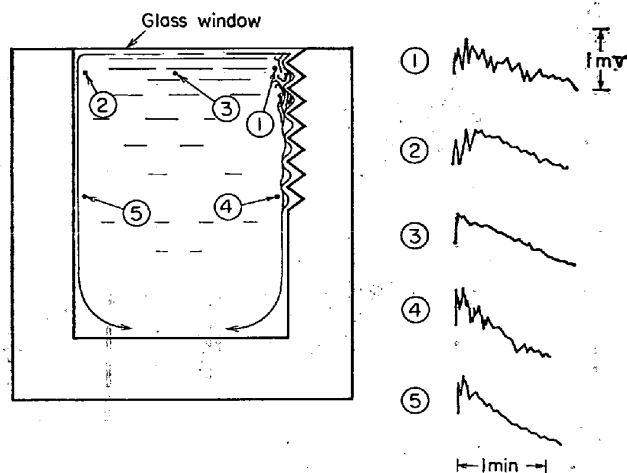
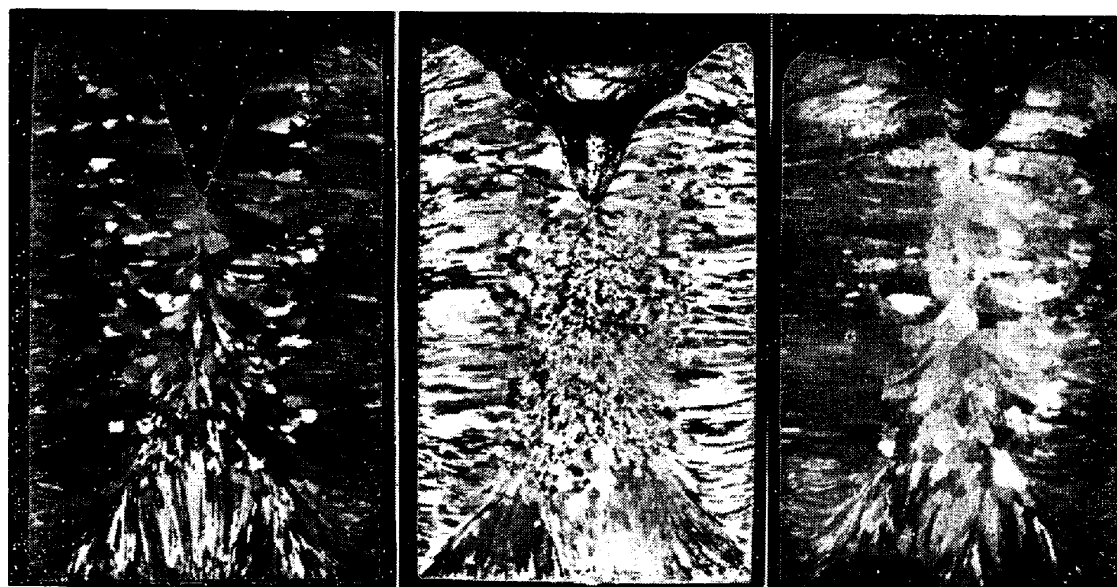


Fig. 1. A schematic representation of fluid flow in casting mould and recorder trace.



A. Mould vibrated only for 2 seconds after pouring. B. Mould vibrated only for 4 seconds after pouring. C. Mould vibrated only in the last stages of solidification.
Photo. 7. Effect of vibration on the solidified structure of 99.8% Al. $\times 1.4$ (7/8)

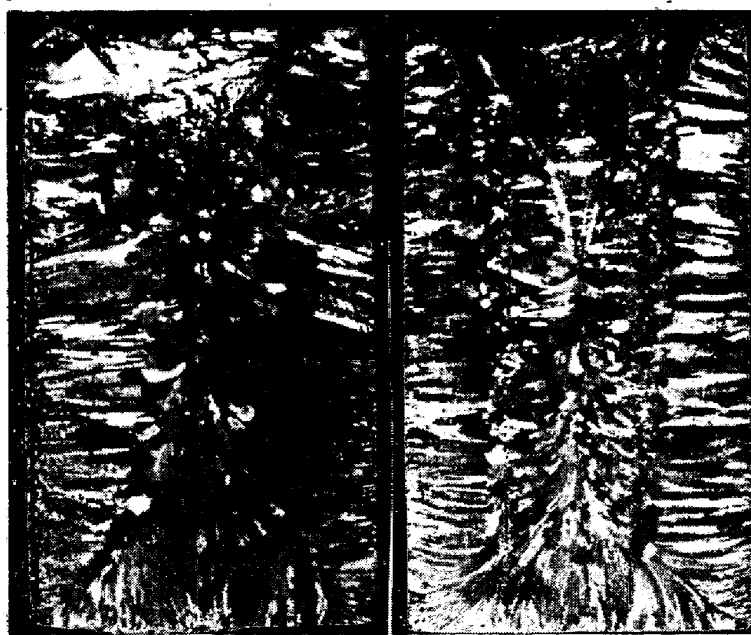
が最も温度の変動を受けやすいことを示すものと考えられる。

4. 考 察

4.1 核生成か溶断か

WINEGARD¹⁾らは等軸晶領域の生成は、凝固界面の融液が構成的過冷をうけ核生成が起こるためと考えた。しかしながら、もし等軸晶領域が核生成によるものであるならば Photo. 2 C の鋳塊において、スクリーンの下にも当然等軸晶が存在しなければならない。なんとなれば、スクリーンの下には柱状晶が発達しており、その成長過程において固液界面に当然溶質濃化に伴う構成的過冷が存在しなければならないからである。しかるに実際には鋳型面上部近傍で初期に生成した結晶が沈殿堆積したと考えるべき凹型の等軸晶領域が、スクリーン上にみられた。

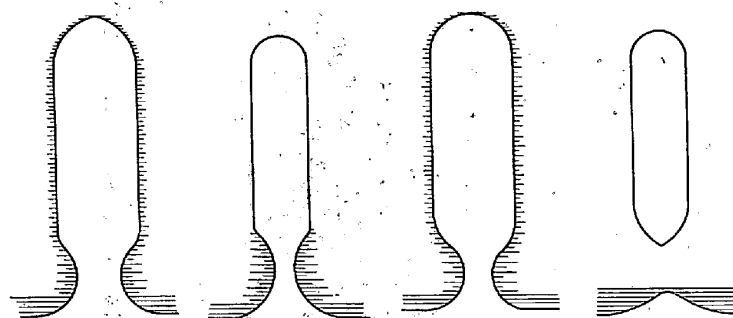
またもし核生成によつて等軸晶領域が生成されるものならば、防水処理せる坩堝中で水凝固せしめた Al-0.2% Cu 合金鋳塊においても、等軸晶領域が存在してよいはずであるが、Photo. 2 A に示すごとく、柱状晶中



A. Mould with a horizontal barrier.

B. Mould with a cylindrical barrier.

Photo. 8. Effect of mechanical barriers on the solidified structure of 99.8% Al, cast into vibrating graphite moulds from 750°C. $\times 1.4$ (8/11)



A. Just after dendrite grew

B. Slightly heated

C. Rapidly cooled

D. Heated

Fig. 2. Schematic representation of dendrite remelting.

にわずかに粗大な等軸晶が混在するのみであつた。これに対し、下部のみに防水処理せる坩堝中では、Photo. 2 Bのごとく、外周の柱状晶帯の内側にU字型に微細な等軸晶領域が存在し、さらにその内側には再び柱状晶が発達していた。これらの等軸晶はあきらかに、黒鉛坩堝上部側面より水蒸気が浸透することによつておこる湯面振動の結果、凝固の初期に湯面近傍の凝固界面で温度の急激な変動がおこり、Photo. 1のモデルで示したごとく樹枝状晶の枝が溶断遊離したことを示すものと考えられる。

Photo. 8 Bはさらに等軸晶領域が核生成によるものでなく、樹枝状晶の枝の溶断によることを示すものと考えられる。すなわち、もし等軸晶領域が核生成によるもの

ならば、円筒状スクリーン内においても等軸晶領域が存在しなければならない。なんととなれば、円筒状スクリーンを設けない場合、同一凝固条件において、その位置には Photo. 4 Bのごとく等軸晶が存在したし、スクリーンそのものは溶質の移動をさまたげるとは考えられないからである。Photo. 8 Bは振動によつて側面の樹枝状晶の枝の溶断現象が起こつたことを示すものと考えられる。

Photo. 1に示した塩化アンモニウム水溶液モデルにおける樹枝状晶の溶断現象の観察をもとにして、Fig. 2は樹枝状晶の枝の溶断遊離の原理を図的に示すものである。すなわち、図におけるAのごとく成長した樹枝状晶の枝の根元部分には、幹と枝の両方から成長時に排出された溶質が濃化するために、その溶質が急速に逃散しないかぎり、枝の根元は成長をさまたげられ、くびれを生ずる。今この枝の近傍が加熱され温度が上昇すれば、枝はその表面から溶解し、Bのごとく細くなるが、枝が完全に溶解しきらないうちに急に冷却すると、再び枝は成長する。この際樹枝状晶においてもつとも奥まつた位置に相当するところの、枝の根元付近の濃化溶質は逃散しにくく、枝の根元は成長をさまたげられる。つぎの加熱によつてCのごとく、枝の根元はさらにくびれをまし、このような加熱冷却を繰り返すことによつて、ついにDのごとく枝は溶断遊離すると考えられる。

このような溶断現象が起こるためには、つぎの2つの条件が満たされなければならない。

i) 固液界面における溶質の濃化に伴う根元のくびれた枝を有する樹枝状晶の生成

ii) 温度の繰り返し変動

たとえ温度のはげしい変動が存在しても、固液界面に溶質の濃化に伴う根元のくびれた枝を有する樹枝状晶が存在しない場合には、溶断現象は起こらないし、また、たとえ結晶が樹枝状に成長しつつあつたとしても、そこに温度の変動が全くない状態では溶断現象は起こらないと考えられる。

たとえば、Photo. 3に示した 99.99% Al の場合のごとく、きわめて純度の高い金属にあつては、たとえ振動または攪拌をあたえても、溶断現象は起こりえないから、等軸晶領域の生成は期待できない。また 18-8 ステンレス鋼のごとく、多量の溶質を含有する合金にあつても、その溶質の分配係数が大きくKが1に近いときは溶質濃

化による根元のくびれた枝を有する樹枝状晶が生成にくく、したがって純金属の場合と同様、等軸晶領域の生成は期待しにくい。それに反して、固液界面に濃化しやすい溶質が、樹枝状晶の枝のくびれを作るに十分な量含有されるときは、わずかの湯の動きによつても溶断現象が容易に起こると考えられる。その溶質も分配係数が小さいものほど、少ない量で溶断を起こしやすくなり、このことは核生成説をもとにした従来の結晶微細化機構の説明が、樹枝状晶の枝の溶断遊離の立場で再検討されるべきことを暗示するものと考えられる。

4.2 結晶片の生成場所および時期

等軸晶領域を形成する結晶片が、鋳型内のいかなる場所において生成するかについて、SOUTHIN²⁾は湯面にできた樹枝状晶からの結晶の showering 説をとえ、GENDERS²⁾ および CHALMERS³⁾らは凝固のごく初期に鋳壁に生じた結晶核が対流によつて中央に運ばれ等軸晶領域を生成するものと推察した。

もし showering によつて等軸晶領域が生成されるものであるならば、Photo. 8 B に示した鋳塊の円筒状スクリーンの内側にも、上方から沈殿した結晶による等軸晶領域がスクリーンの外側と同様に存在しなければならない。Showering は鋳型を保温し、湯面からの優先凝固を行なわしめるときには起こりうるが、普通の鋳塊のごとく側面からの凝固が優先的に起こる場合においては、showering によつて等軸晶領域が生成されるとは考えられない。

また、GENDERS²⁾、および CHALMERS³⁾らの推察のごとく、鋳壁の任意の場所から結晶核が遊離することによつて、等軸晶領域が生成されるものであるならば、Photo. 8 A においてスクリーンの下にも鋳型壁に生じた核が遊離し、それを核として成長せる結晶からなる等軸晶領域がスクリーンの上と同様に存在しなければならない。

このことは、Photo. 7 A, B の2つの実験結果によつてより明りように示される。

すなわち、凝固殻が約 1 mm の厚さに成長するまで振動をあたえ、あとは静置凝固せしめた場合の凝固組織は、Photo. 4 A の全く振動をあたえなかつた場合の凝固組織と同様の傾向を示し、組織におよぼす振動の著しい影響はみとめられなかつた。つぎに凝固殻の厚さが約 5 mm に成長するまで振動をあたえた場合は、Photo. 4 B の凝固の全期間振動せしめた場合と同様の凝固組織を示した。

これらの事実は、鋳壁から結晶が成長し、凝固界面に溶質が濃化され、結晶が漸次樹枝状になり、その枝の根元がくびれ、溶断遊離を起こしやすい段階に至つてはじ

めて、結晶細片の生成が行なわれることを物語るものと考えられる。

しかしながら、樹枝状晶の枝のくびれを作るための溶質が、十分な量含有されるときは、鋳壁に核生成した最初の結晶が十分な成長をとげないうちに、溶断現象が起こり、あたかも、鋳壁にできた核が遊離したと同様の結果が生ずるであろうことは、Photo. 6 における Al-4% Cu 合金の例で推察される。

しかし、それらの溶質の量が溶断現象をおこすに十分でない場合には、その溶質が固液界面に濃化されて、樹枝状晶の枝がくびれるまで結晶は成長をつづけると考えられる。樹枝状晶の枝の溶断のためには枝の根元がくびれていることが必要であるのみならず、枝のくびれの径の小さいほど溶断しやすい。

樹枝状晶の生成初期には枝の発達も未熟で溶断しやすい状態にあるが、成長するにつれて枝の根元はくびれにくくなり、大きな温度の繰り返し変動をあたえない限り溶断しにくくなる。このことは凝固の後期にのみ振動をあたえて得られた鋳塊のマクロ組織、Photo. 7 C において、微細な等軸晶の領域がみとめられなかつたことから明らかである。

樹枝状晶の枝が Photo. 1 のモデルに示すごとく、溶断遊離するためには、そこに温度の局所的な繰り返し変動が必要である。COLE¹⁰⁾らは帯溶融精製した Sn を用い、その凝固の際に、固液界面の液中には自然対流に起因する温度の急激な繰り返し変動の存在することを報告している。かかる固液界面の温度の変動のもつともはげしい個所において、溶断現象はとくに起こりやすいと考えられる。著者は等軸晶領域を形成する結晶片の生成の主役は、鋳型内において、鋳壁から成長しつつある凝固殻の最上端、すなわち湯面近くの樹枝状晶の枝の溶断遊離にあると考える。なんとなれば、鋳壁から結晶が成長するに従つて、固液界面は凹凸状になり、湯面にそつて横方向に向かう湯の流れが急に下に方向を変える際に、Fig. 1 のモデルによつて示すごとく、ここでもつとも乱流を生じやすく、それに伴つて温度の激しい変動が起こるからである。ここで溶断遊離した結晶片は固液界面にそつて下降し底部に推積する。さらにそのうちの若干は対流によつて上方に運ばれ、溶解消滅をまぬがれて浮遊するものは、後に温度の低下にともない成長して最初の推積層の上に沈殿すると考えられる。

注湯温度が上昇するにつれて等軸晶が粗大化する傾向を示すことが知られている¹¹⁾が、等軸晶の成長の核となるべき初期に生成された結晶細片の多くが、温度の高い残液中で溶解消滅するためと考えられる。

4.3 振動および攪拌の影響

凝固中の金属溶湯に振動¹²⁾¹³⁾、スピニング¹⁴⁾¹⁵⁾および機械的攪拌¹⁶⁾¹⁷⁾を与えることによつて鑄塊における等軸晶領域が増大し、また微細化されることが知られている。しかしながら、それらの機構について十分な説明がなされていないように考えられる。古くから振動による微細化は液中に晶出した結晶が振動によつて破壊され、等軸晶の核として働くべき結晶細片を多く生成するためと考えられてきた。また近時加圧波および減圧波を交互に繰り返して融液にあたえると、凝固時の核の生成が増大し、微細化効果が存在することが、WALLACE¹⁸⁾¹⁹⁾らによつて報告されその説明として、加圧波が結晶核の臨界サイズを小さくし、それによつて核生成が容易に行なわれるためとした。しかしながら、加圧波のために核生成するとしても、つぎの減圧波によつて、それが消滅をまぬがれるための説明が不十分である。また結晶片の生成が振動による核生成であるならば、Photo. 3において高純度 Al が振動によつて等軸晶を生成しなかつたこと、Photo. 5, 6 にみられるごとく Cu 濃度が増すにつれて等軸晶領域が増大した事実、ならびに Photo. 8B にみられる鑄塊において、円筒状スクリーンの外側に等軸晶領域が存在するのに、スクリーン内においてはみとめられないことの合理的説明がしにくい。これに対して、

これらを樹枝状晶の枝の溶断にむすびつけると、上述のごとく容易に理解することができる。

したがつて、振動は固液界面の温度の繰り返し変動をさかんにすることによつて、樹枝状晶の枝の溶断を促進する役割をなすものと考えられる。

4.4 樹枝状晶の枝の溶断と鋼塊の負偏析領域の生成

以上の研究結果にもとづいて、鋼塊の凝固に際しても、上部の凝固界面において樹枝状晶の枝の溶断遊離が、凝固の初期の段階で起こるとするならば、鋼塊の負偏析領域の生成機構をより容易に理解することができると考える。

大型鋼塊における等軸晶領域下部に、非金属介在物の多く発見する負偏析領域が存在し、その生成機構については、古くからいくつかの説が提起されてきた。そのうち最も一般的なものは結晶沈殿説²⁰⁾である。すなわち、溶鋼内部に生成せる高純度結晶が沈殿し、それによつて下部にある溶質濃化溶鋼が、上昇するというものである。NORTHCOTT²¹⁾らは、水平鋼塊において熱的条件が同一ならば、柱状晶の長さが上部より成長せるもののほうが、底部より成長せるものより長いことから、上部では凝固界面近傍に生成された結晶粒子が沈殿するので、依然として柱状晶の成長が行なわれ、他方底部では上から沈殿してきた結晶粒子が凝固先端部に堆積し、柱状晶の成長

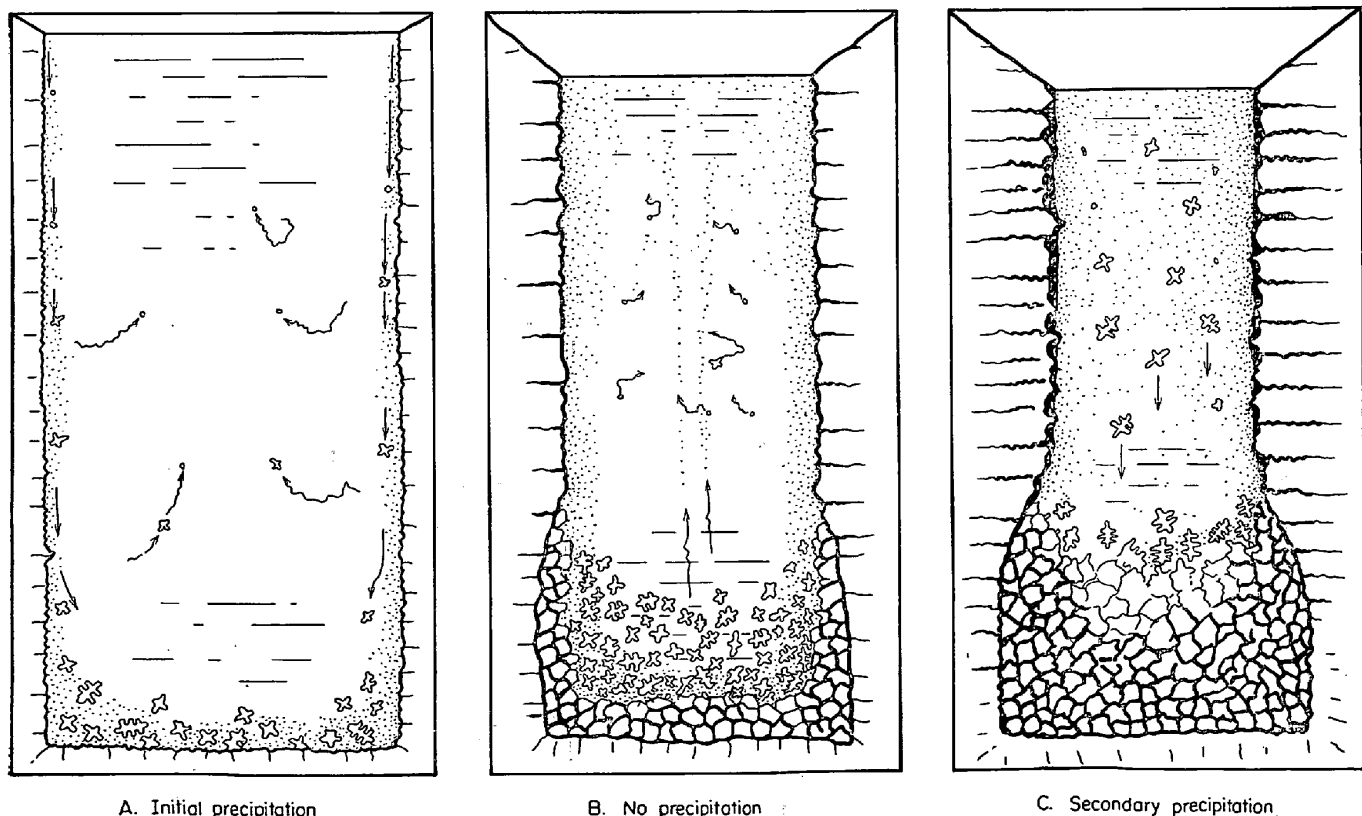


Fig. 3. Schematic representations of the formation mechanism of negative segregation in steel ingots.

を阻止するものとして、これを沈殿晶説の裏づけとした。これに対し中川ら²²⁾は『もし沈殿晶が負偏析部の生成の主因だとするならば、最初に凝固する底端部に近いほど高純度の結晶が沈殿することになるから成分濃度が最も低くなるはずである。しかるに大型鋼塊にみられるように、負偏析部の中心は大体下半部底端から約 1/3 の位置に発現し、上方にずれすぎている。そのうえ濃度は周囲から中心に向かうほど低くなる』と述べている。結晶が溶湯中任意の場所で生成沈殿するものであるならば、たしかにこのような矛盾が生ずる。

KOHN²³⁾は R. I によつて鋼塊の凝固にあつて等軸晶が中央底部に V 型に堆積し、凝固の後半に中央の mushy 領域が沈下することを報告し、著者²⁴⁾の塩化アンモニウム水溶液モデルで得られ、かつ本研究の Al-Cu 合金モデルで示されたと同様の結晶沈殿現象が鋼塊の凝固にあつても起こることを暗示した。いま負偏析領域がこのように、凝固の初期の段階における固液界面にそつて降下堆積する結晶によつて生成されたとするならば、容易に理解することができる。Fig. 3 は鋼塊の負偏析領域の生成過程を、本研究の実験結果にもとづいて推察せる説明図である。

鋼塊の凝固に際して、凝固界面にはかなりはやい対流が存在することが知られている。WOJCIK²⁵⁾らはそれを熱的対流によるものとし、その速度を $0.23 \sim 4$ in/sec と推定し、森ら²⁶⁾は R. I の利用により $10 \sim 100$ cm/min, また ROMANOV ら²⁷⁾は実測値として 156 cm/min を報告している。今鋳型の側面および底面からの凝固がはじまると、固液界面にそつて下降するこの対流のために、湯面において鋳壁方向に向かう流れが生ずる。この流れは固液界面において下向きに方向をかえる。この際固液界面がすでに結晶の発達によつて凹凸状をなしていれば、この対流の屈折部付近において乱流を生ずることは、Fig. 1 のモデルより推察される。また鋼中に存在するガスあるいは注湯時の湯の揺動は、Photo. 2 B, C に示した Al-0.2% Cu 合金鋳塊で起こつたと同様の溶断現象が、湯面近傍の凝固界面付近の樹枝状晶においておこるであろうと考えられる。かくして溶断遊離された結晶片は凝固界面にそつて下降沈殿し、若干はさらに溶湯中央部の上向きの対流によつて浮上する。そして溶解あるいは成長をくりかえしつつ溶湯中を浮遊する。しかし大部分の結晶は底部に堆積する。しかし Fig. 3 A に示すごとく、凝固殻の発達につれすでに底部には溶質が濃化されており、そこにこれらの結晶は堆積し、底部からの冷却も加わつて粘稠層を形成し、底部の凝固殻から排出された溶質はこの結晶間に捕捉されてしまう。もし凝固の最初

に GENDERS²⁸⁾ および CHALMERS²⁹⁾ によつて唱えられたごとく、鋳壁から結晶核が遊離して沈殿するものならば、最底部まで沈殿晶が堆積するであろうが、実際には鋼塊の底部にも上向きの柱状晶が存在する。このことは結晶片の生成沈降が、凝固がある程度進行して、Photo. 7 A, B の例のごとく、凝固界面の樹枝状晶の枝が溶断現象を起こしうる程度にその根元がくびれてから開始されることを物語るものと考えられる。

Fig. 3 B は、つぎの負偏析領域の溶質浮上逃散の段階を示す。はげしい対流、湯面の振動による溶断現象がおさまると、さきに沈殿堆積せる等軸晶の mushy 領域の中央上部、すなわち鋳壁から最も遠いところは、その周辺に比してまだ温度が高く、結晶の成長に伴つて排出された溶質は、結晶間に捕捉されず残液中へ逃散する。

つぎに Fig. 3 C の段階において、温度が降下し、さきに溶湯中に浮遊した結晶微粒子のうち、溶解消滅をまぬがれたものは、成長し沈殿をはじめる。

この際残液はすでに溶質の濃化をうけており、それから沈殿する樹枝状晶の枝間には濃化液が存在し、これらが堆積成長する際には、結晶はその間隙に溶質を捕捉したまま凝固を完了する。かくして、初期の堆積層の中央上部であつたところに負偏析領域が生成すると考えられる。

4.5 等軸晶領域における異常粗大晶と柱状晶領域の comet 粒の生成

鋳塊の等軸晶領域には、しばしば異常に発達する粗大晶が混在することが知られている。前川ら²⁸⁾は鋼塊底部の等軸晶領域中に皿状に発生する粗大晶のバント層が、大型非金属介在物を伴つて存在したことを報告してい



Photo. 9. Coarse grains in Al-2% Cu alloy cast ingot. $\times 0.8$ (4/5)

る。これは結晶の溶断が断続的に起こった場合、当然起こりうることで、Photo. 9 は黒鉛坩堝中に Al-2% Cu 合金を溶解し水冷凝固せしめた際に得られた等軸晶領域中の粗大晶を示す。この際粗大晶の下に結晶粒は上部の結晶粒より微細で、この結晶の粒度の相異は明らかに結晶の沈殿が 2 回起こったことを示すものと考えられる：すなわち凝固初期に結晶の沈殿堆積が起こり、溶湯の対流、湯面の振動がやんで結晶の沈殿がおさまリ、堆積層上部の結晶が粗大晶に成長し、つぎに温度降下に伴い残湯からの二次的結晶沈殿が起こったためと考えられる。二次的な沈殿晶は、初期の結晶沈殿の際対流によつて、Fig. 3 B に示すごとく溶湯中に浮遊せる、結晶微粒子が残液の温度降下にともない、成長せるものと考えられる。

また、Photo. 2 A に示した鑄塊のごとく柱状晶領域中に、しばしば粗大な comet 状の結晶が存在することがあるが、これも凝固の初期に樹枝状晶から溶断遊離した結晶細片が、溶湯中で成長、または溶解しつつ降下して、柱状晶の先端に付着し、そこに存在する温度勾配に従つて残液中に成長したものと考えられる。

5. 結 言

鑄塊における柱状晶にかこまれた等軸晶領域を形成する結晶が、核生成、または showering によるものではなく、樹枝状晶の枝の溶断によつて生成されること。それらの結晶片は、主として鑄壁から成長しつつある凝固殻の最上端部付近における湯面の振動、および湯の乱流にもとづく温度の急激な変動によつて生成され、固液界面にそつて沈殿堆積するものであること。および等軸晶領域を形成する結晶の成長の中心となるべき結晶細片の大半は、凝固の初期の段階において作られるものであることを明らかにし、さらにこの等軸晶の生成機構にもとづいて鋼塊の負偏析領域の生成、ならびに鑄塊等軸晶領域に出現する異常粗大晶の生成機構の説明をこころみた。

おわりに本研究を遂行するに当たり有益なる助言と激励を賜つた千葉工業大学々長 堀口貞雄博士、同教授中尾常世博士、助教授簗杏洲博士、ならびに実験に協力された林純生、下山勝之の両君に感謝の意を表する。

文 献

- 1) W. C. WINEGARD et al.: Trans. Amer. Soc. Met., 46 (1954), p. 1214
- 2) R. GENDERS: J. Inst. Metals, 35 (1926), p. 259
- 3) B. CHALMERS: J. Australian Inst. Metals, (1965) 8, p. 255
- 4) K. A. JACKSON et al.: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 89
- 5) R. T. SOUTHIN: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 220
- 6) G. S. COLE et al.: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1568
- 7) D. R. UHLMANN et al.: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 527
- 8) D. A. MELFORD et al.: "The solidification of Metals". The Iron and Steel Inst, England, (1967), p. 289
- 9) 大野: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 141
- 10) G. S. COLE and W. C. WINEGARD: Canadian Met. Quart., 1 (1962) 1, p. 29
- 11) H. BILONI et al.: J. Material Science, 3 (1968), p. 139
- 12) E. A. HIEDEMANN: J. Acoust. Soc. Amer., 26 (1954) 5, p. 831
- 13) R. T. SOUTHIN: J. Aust. Inst. Metals, 10 (1965) 2, p. 115
- 14) D. CHERNOFF: Proc. Inst. Mech. Engrs., 1880, p. 152
- 15) F. A. CROSSLEY et al.: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 419
- 16) F. C. LANGENBERG et al.: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 993
- 17) W. C. TILLER et al.: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1856
- 18) A. H. FREEDMAN: A. F. S. Trans., 65 (1957), p. 578
- 19) R. G. GARLICK et al.: A. F. S. Trans., 67 (1959), p. 366
- 20) Report on the Heterogeneity of steel Ingots. J. Iron and Steel Inst., 113 (1926), p. 3, (1937) 1
- 21) L. NORTHCOTT: J. Iron Steel Inst., (1937), p. 263
- 22) 中川, 他: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1477
- 23) A. KOHN: "The Solidification of Metals", The Iron and Steel Inst. England, (1967), p. 356
- 24) A. OHNO: "The Solidification of Metals", The Iron and Steel Inst. England, (1967), p. 349
- 25) W. M. WOJEIK et al.: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1867
- 26) 森久: 鉄と鋼, 53 (1967) 541
- 27) A. A. ROMANOV: Fiz.-Khim. Teplofiz. Prots. Krist. Stal Slitkov. (1967), p. 133
- 28) 前川, 他: 鉄と鋼, 54 (1968) 10, p. 356