

工業的に使われている凝固プロセス

京都大学・工・材料工学 西谷滋人*

平成 15 年 11 月 27 日

目次

1	鋳造	1
1.1	鋳塊のマクロ組織	2
1.2	マクロ, ミクロ偏析	3
1.2.1	マクロ偏析	3
1.2.2	ミクロ偏析	3
1.3	キルド鋼, リムド鋼	3
1.4	鋳鉄 [7]	4
1.5	非鉄金属	6
1.6	鋳型	6
1.7	新しい鋳造プロセス	7
1.7.1	レオキャストニング, チクソモールディング	7
1.7.2	OCC プロセス	8
2	溶接	8
2.1	代表的なアーク溶接	9
2.2	溶接での注意点	10
3	ろう接	10
3.1	ろう材	11
3.2	フラックス	11

1 鋳造

鋳造 (casting, molding) とは, 砂, 耐火物あるいは金属などの型 (mold) をもちいて, 人為的に形成された所定の空間あるいはそれと同等の空隙に, 溶解した金属を流し込み, 凝固させることで形を得る加工法をいう. 鋳造法によって作られた品物を鋳物 (cast) という. 歴史的にも古くから銅鐸, 梵鐘あるいは南部鉄などが知られている.

*e-mail: nishitani@mtl.kyoto-u.ac.jp

1.1 鋳塊のマクロ組織

現実の鋳造では、核生成・成長がダイナミックに進行する。接種や壁面の核生成サイト、溶質濃度、対流、凝固速度などの条件の変化で複雑なマクロ組織を呈する。

マクロ組織の代表的なものを図 1.(c) に示す。鋳塊の外側から (i) チル晶層、(ii) 柱状晶帯、(iii) 等軸晶域と呼ぶ。図 1 のその他はいくつかの部分のみで構成された特殊なマクロ組織である。

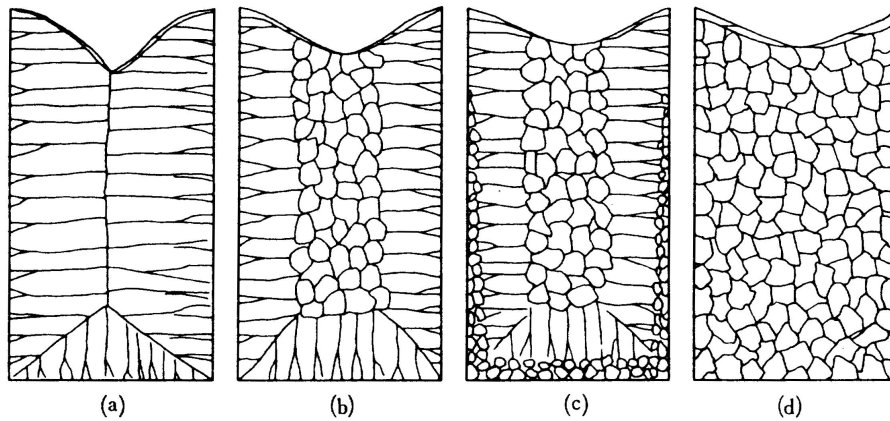


図 1: 凝固鋳塊のマクロ組織 . [3]

このような複雑な凝固組織を説明する一つのモデルとして、大野篤美氏が提唱する結晶遊離説に基づいたマクロ凝固組織の生成過程モデル (図 2) がある。それによると『まず注湯中に、湯の動きや鋳壁に添った対流によって鋳壁から結晶が遊離し、その結晶が鋳壁に添って沈殿する。一部は冷たい鋳壁面に補足されて表層の等軸チル層を形成する。残りは溶湯中に舞い上がる。やがて対流が弱まると結晶の遊離が止まって安定凝固殻ができ、柱状晶が成長をはじめ。溶湯中に浮遊していた結晶は成長して沈殿し、やがて等軸晶域を形成する』と言うもの [3]。

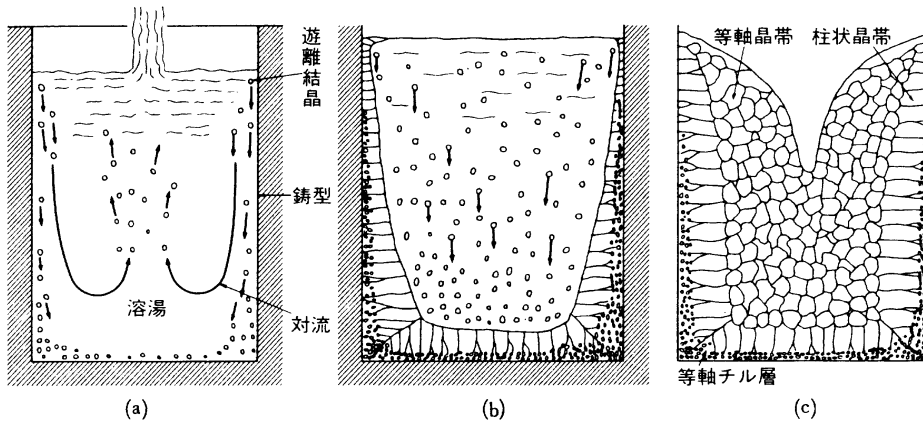


図 2: 結晶遊離説に基づいたマクロ凝固組織の生成過程モデル . [3]

1.2 マクロ，ミクロ偏析

溶湯中に含まれる溶質の分布が凝固進行にともなって変化する現象を偏析という。偏析ではそのスケールによって、マクロ偏析とミクロ偏析がある。

1.2.1 マクロ偏析

正偏析と負偏析：分配係数が1より小さい場合、凝固界面で平衡する固相の濃度は液相の濃度より低い。この場合、平均溶質濃度よりも高い部分を正偏析、低い部分を負偏析とよぶ。分配係数が1より大きい場合はこの逆。

正常偏析と逆偏析：鋳塊は一般に外周部の鋳型から冷却され、中心部が後で凝固して完了する。分配係数が1より小さい場合は、凝固の最終段階で溶質濃度より高い偏析が生じ、これを正常偏析とよぶ。逆に凝固の初期部分に溶質濃度が高い偏析が生じた場合、これを逆偏析と呼ぶ。逆偏析の生成機構はいくつかの説がある。

重力偏析：密度差があり、溶湯が動きえる時に生じる偏析をいう。たとえば、Cu(密度8.24g/cm³)-Pb(密度10.04g/cm³)の液体合金では上部液体にCuが濃化する。この合金では液相分離(エマルジョン)を生じる成分範囲で特に著しい。

1.2.2 ミクロ偏析

デンドライトやセル等の界面の形状に起因した偏析、粒界の偏析などミクロスケールの偏析をミクロ偏析という。デンドライトの場合には、枝の芯部と外側との成分が異なる。この枝の成長は微小な棒の集合物の一方向凝固と考えればよい。

1.3 キルド鋼，リムド鋼

低炭素を含んだFe-C合金を鋼(steel)という。この鋼塊(ingot)は、鋳造時の脱酸程度によって特性が異なる。

リムド鋼：溶鋼にフェロマンガンを添加して軽く脱酸しただけで製造した鋼。酸素量が高い場合には気泡が生成し、成長した気泡は浮力により凝固面から離脱し大気中へ出る。このため、沸騰現象が見られ、最初に凝固した表面にリム層ができる。リム(rim)とは自転車のリムと同じで、「ふち」のことでリムド鋼とはふち付き鋼という意味。リム層は炭素も不純物も少なく、圧延しても表面傷の発生が少なく、また、内部の気泡は圧着するため板、棒、管などに用いられ、溶接性も良好。しかしながら、切削すると内部の傷が出やすいので、高度な信頼性が要求される機械構造用部品には不向き。したがって、一般的な圧延鋼材や形鋼あるいはブリキ、トタンなどを作る熱延鋼板やプレス加工用打抜き冷延鋼板などに多く用いられている。

キルド鋼：アルミニウムフェロシリコンやMnで十分脱酸して製造した鋼。脱酸が十分に効いているので、鋳型に流し込んだときガスの放出がなく静かに凝固する。死んだように静かな鋼というのでキルド(Killed)鋼と呼ばれている。頭の収縮部は切捨てるため歩留まりは良くないが、偏析が少なく均質で気泡も少なく、高級な部材に用いられる。

セミキルド鋼：リムド鋼とキルド鋼の間で脱酸した鋼であり，性状も両者の中間なため，レールや厚鋼板などに多く用いられている鋼です．

脱酸程度を変えて注入した場合の鋼塊内部の気泡あるいはパイプ（凝固収縮により発生する欠陥）の分布状況を図解すると図 6 の通り．リムド鋼では，溶鋼の静水圧により気泡の成長速度が小さい底部では気泡は凝固鋼に補足されながら成長し，管状気泡となる．脱酸程度を強くすると，気泡は生成するが浮上できずに鋼塊頭部側面に管状気泡が生成する．凝固収縮量が気泡によって補われるため，パイプ量は小さい．さらに脱酸の程度を強くすると，気泡はまったく発生せず，凝固収縮によるパイプが大きく発生する．したがってキルド鋼では頭部をきり取るため歩留まりが悪い．偏析の様子は図 10 にその特徴とともに記した．

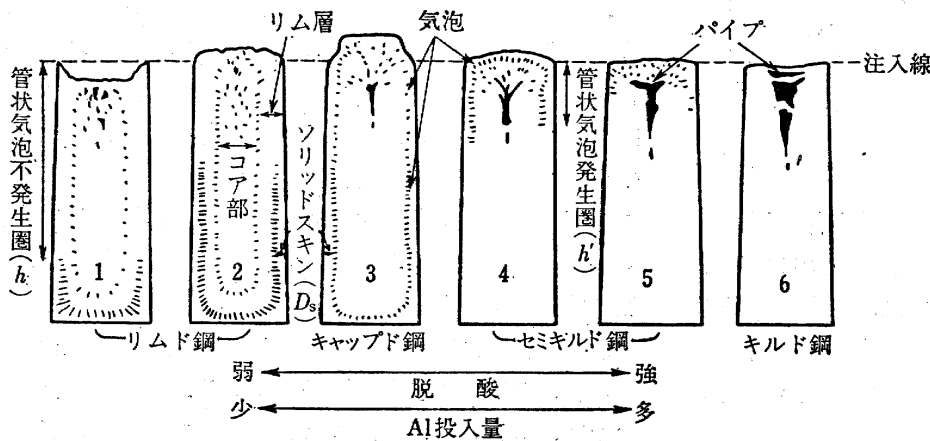


図 3: 脱酸度による鋼塊内部の欠陥状況．[6]

1.4 鋳鉄 [7]

鋳鉄は，Fe-C 系において最高炭素固溶度 (2.14%) 以上に C を有する合金で，C が黒鉛として晶出しやすい．実用的にはさらに Si を 1.0-3.0% 含み，C, Si 量が高いので融点が低く，流動性がよく，凝固収縮量が少ないなど鋳造に適した材料である．鋳鉄は炭素の析出形態によっていくつかの種類に分けられる．Fe-C 系は典型的なダブルダイアグラムを示し，平衡凝固では Fe-Graphite 系 (共晶温度 1426K) であるが，やや速い凝固速度では準安定平衡凝固によって Fe-Fe₃C 系 (共晶温度 1416K) が晶出する．

ねずみ鋳鉄：代表的な鋳鉄として黒鉛の形態が片状のねずみ鋳鉄 (gray cast iron) がある．片状黒鉛の存在により破面が灰色を呈するため，ねずみ鋳鉄と呼ばれる．鉄の基底は鋼と同様にフェライトとパーライトで構成される．

白鋳鉄：C, Si 量が低い，凝固時の冷却速度が大きい場合には C は黒鉛ではなくセメンタイト (Fe₃C) として晶出する．オーステナイトとセメンタイトの共晶をレデブライトといい，白色を呈するので白鋳鉄とよぶ．白鋳鉄は硬いが脆く，耐摩耗用の特殊用途に用いられる．

脱酸形式	リムド(キャップド)鋼塊	セミキルド鋼塊	キルド鋼塊
マクロ偏析模式図			
概況	リム層は負偏析を、コア部は正偏析を示す。コア部にも大きな気泡が散在し、気泡の端部は周囲より凝固が遅れるため点状の偏析があり、気泡性偏析とよばれる。 キャップド鋼塊はリム層が薄いのでリムド鋼塊に比べコア部の正偏析の程度も小さく、その位置は若干底部側へ移る。	キルド鋼塊に類似しているが下広形に注入されるので若干異なる。 ハ偏析は鋼塊底部まで広がりキルド鋼塊ほど顕著でない。 V偏析の発生範囲も広い。パイプ周辺に濃厚偏析がある。	柱状晶と自由晶の境界にハ状の正偏析を、中心軸にV状の正偏析を示す。 沈殿品部は負偏析を示す。 押湯部には濃厚偏析がある。
偏析	著しい	キャップド鋼より小さい	最も小さい

図 4: 脱酸度による鋼塊内部の偏析状況 . [6]

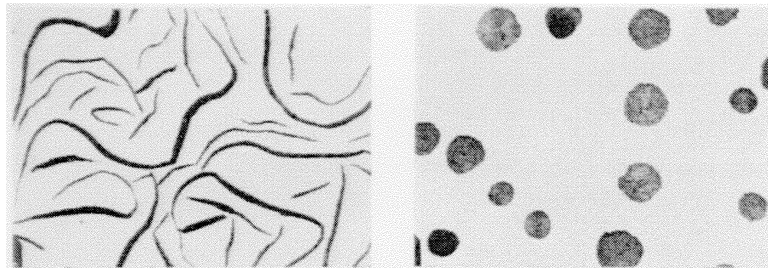


図 5: 片状黒鉛と球状黒鉛の光学顕微鏡写真 .

可鍛鑄鉄：強度の低いねずみ鑄鉄に対して、特殊処理により鍛造可能とした鑄造品。白鑄鉄を熱処理によって脱炭させ主としてフェライト地にした白心可鍛鑄鉄 (white heart malleable cast iron), 白鑄鉄を熱処理により黒鉛化させ塊状黒鉛を析出させた黒心可鍛鑄鉄 (black heart malleable cast iron), パーライト分解を妨げる元素を加えてパーライトにしたパーライト可鍛鑄鉄がある。伸びが数%ありねずみ鑄鉄に比べて粘いが、鍛造はむずかしく球状黒鉛鑄鉄に代替されつつある。

球状黒鉛鑄鉄：1947年にCe, 1949年にMgの添加により黒鉛が鑄放しのままで、球状化することが見いだされた。これによって鑄鋼に匹敵する引っ張り強さが370-800MPa, 伸びが5-30%と著しい強靱性をもつ球状黒鉛鑄鉄 (spheroidal graphite cast iron) が開発された。伸びが高いので、ダクタイル (ductile) 鑄鉄ともよばれている。基地組織によっ

て機械的性質が変わり，Si のようにフェライト化促進元素は伸びを高め，Mn のようにパーライト安定化促進元素は強度を上昇される．最近では，オーステンパー処理を施すことで，球状黒鉛鋳鉄で 1000MPa を越える強靱な部材が開発されている．

1.5 非鉄金属

非鉄金属では融点の低い青銅によって金属器文明が始り，金，銀等の装飾品などにも古くから鑄造が使われてきた．非鉄金属鑄物では，形状を整える際の湯流れ(粘性が低いこと)とその後の強度，硬度，耐腐食性によって合金元素が選ばれている．

エンジンなどで有名なアルミニウムダイキャストとはダイ (die:鑄型)+キャストイング (Casting:鑄造) のこと．厳密には，型を使った鑄造は全てダイキャストイングとなってしまうが，一般的には，High Pressure Die Casting (高圧鑄造) のことをさす．ここでいう『高圧』とは，金型に熔融金属を流し込み，高い圧力をかけて鑄造するからである．ダイキャストの特徴は (i) 寸法精度が高く，後工程での加工を減らせる，(ii) 大量生産に適する，(iii) 薄肉のものをつくることのできる，である．ダイキャストの歴史は極めて浅く，欧米では約 120 年，日本では約 60 年程度の歴史しかない．ちなみに砂型鑄造法は数千年の歴史．

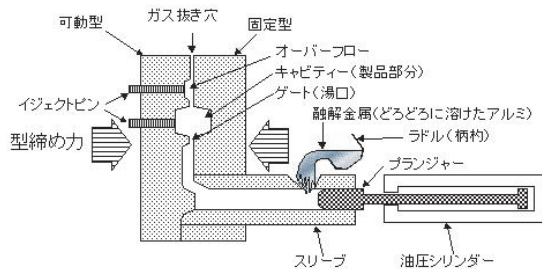


図 6: ダイキャストの装置構成．[<http://www.nissin-mfg.co.jp/top4-0-20.htm>]

鑄造用アルミニウム合金には金型，砂型，シェル型およびダイキャスト用合金がある．Al-(10–13%)Si，Al-(4–5%)Cu をおもな構成元素とする．ダイキャスト用合金は焼き付け防止のため Fe を含有するのが特徴である．

銅基の合金では，青銅 (bronze, Cu-Sn) は融点が低いことから鑄造性にすぐれており，古くから美術品などに使われてきた．神庭荒神谷遺跡から出土した青銅器 (銅剣，銅鐸) の平均成分は銅 85%，錫 10%，鉛 5% で，JIS 合金規格鉛青銅鑄物 2 種の規格内にある．ドアノブなどに多用される黄銅 (brass, Cu-(24–34%)Zn) やアルミニウム青銅 (Cu-(8–10%)Al+微量 Fe, Mn, Ni) などにも鑄造用合金がある．青銅は本来 Cu-Sn 系合金をさしたが，錫を含まないアルミニウム青銅などがあり，特に Cu-Sn 系合金をさす青銅と呼ぶことがある．

1.6 鑄型

溶湯を流し込む鑄型には砂型，金型等が用いられる．砂型は簡単に作れ，鑄込んだ後は壊して再利用される．金型は何度も利用可能．中空の鑄物を作るには中子が利用される．図 7 は砂型の例である．ごく最近までは鑄型を作るのが難しかったが，図 8 のように発泡スチロールをもちいて砂型をつくり，そのまま直接溶湯を流し込む簡便な方法が開発されている．

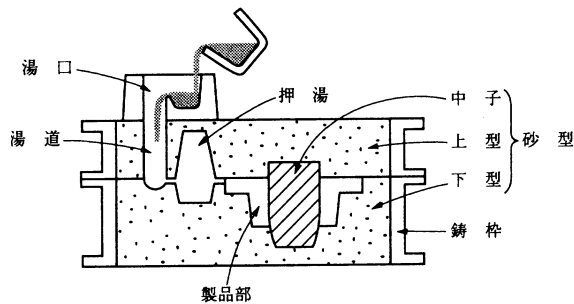


図 7: 砂型の断面図 . [1]

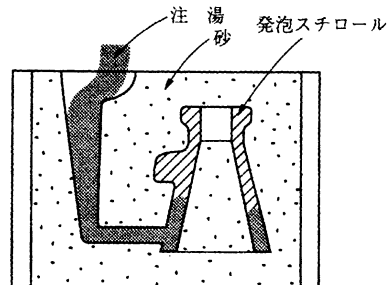


図 8: 発泡スチロールを用いた消失模型鑄造法 . [1]

1.7 新しい鑄造プロセス

1.7.1 レオキャストイング, チクソモーディング

一般に鑄造では鑄型のすみずみまで充填させることが必要なので、鑄込み温度を融点以上に十分高くし、流し込む間に鑄型内で凝固しないようにする。ところがレオキャストイングはこの常識に反し、融点以下の固液共存状態の合金を鑄造する。これは1971年にD.SpencerによってPb-Sn系合金の固液共存域で発見されたチクソトロピー性(応力を加え流動させたとき、粘度が一時的に低下し、流動を停止すると再び元の状態に回復する現象)による。攪拌速度を大きくすると見かけの粘度が低下し、30%以上の固相を含んだ状態でも完全液相と同程度の流動性が見いだされた。これは固液共存状態の合金を攪拌によって、晶出固相が丸まり流動性が高まったと考えられている。1976年にフレミングス教授によってチクソトロピー性を利用して凝固させる手法(レオキャストイング)が提唱された。

いったん凝固させても再加熱したときにも固液共存域での高い流動性が保持される。いったん凝固させたのちに、成型凝固させる手法をチクソキャストイングと呼ぶ。

1990年代以降、Mg合金で利用されている。携帯電話やパソコンの外枠はチクソモーディング法のマグネシウム成型品が多く見られる。原料の溶解を局部的に押さえ込めるため、作業環境が清浄に保てる。また成型温度が低いため、凝固収縮量が少ないので、欠陥の少ない、寸法精度がよい製品ができる。さらに熱負荷の軽減により金型寿命が伸びる。

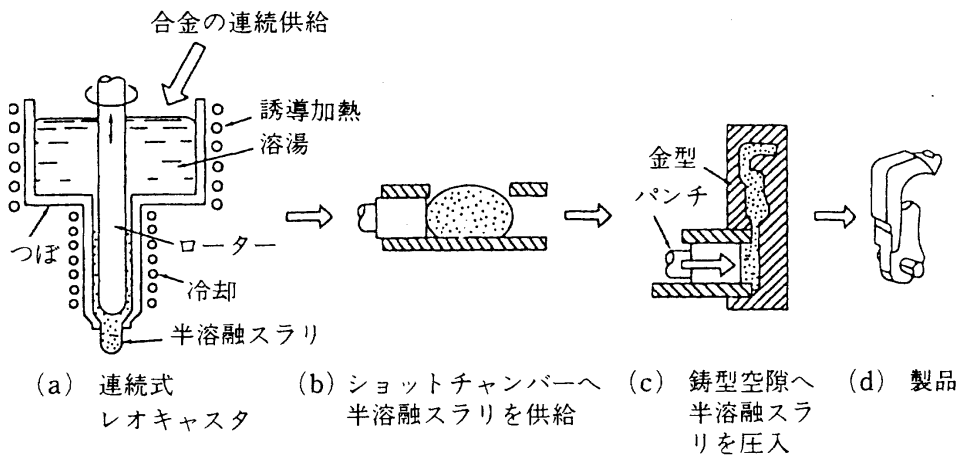


図 9: レオキャストの説明 . [1]

1.7.2 OCC プロセス

結晶遊離説を提唱した大野篤美元千葉工業大学教授が開発したプロセス . 連続鑄造時の偏析を低減する画期的なプロセスとして融点の低い合金系で使われている .

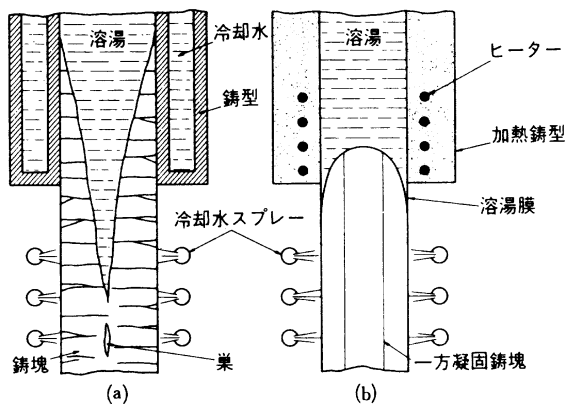


図 10: OCC プロセスの概略 . [3]

2 溶接

鑄造では形状を型にして成型していたが、より複雑形状や大型部材作成するには溶接が用いられる . 部材の接合にはこのほかに、ねじ切りや、リベット接合があるが、溶接は現場で比較的容易に作業が出来るため広く使われている . ただし、部材が高温にさらされるため冶金学的な組織変化、凝固収縮にともなう変形や応力、巣などが、外観では判別できない遅れ破壊の原因となりうるので注意が必要 . 戦時中の米国のリバティー船の沈没事故の多発は有名 (図 11) . これを契機に溶接工学の技術が格段に進歩し、戦後の建造船では主流はリベット接合から溶接に移行することになる .

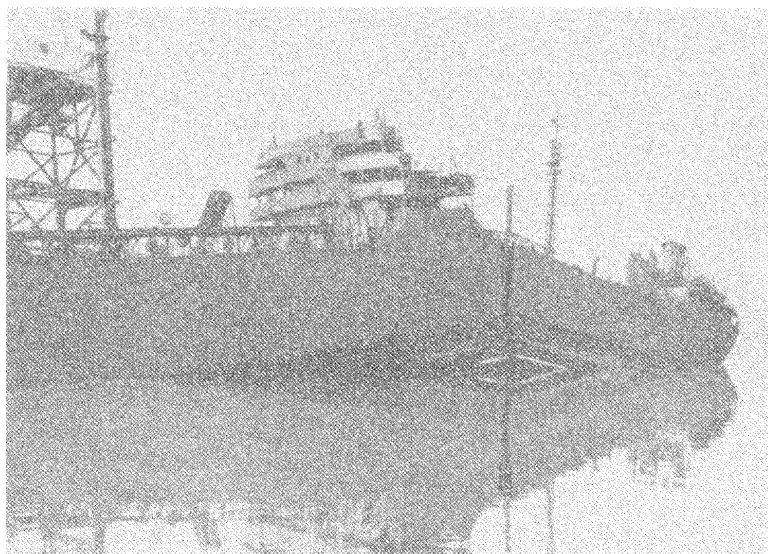


図 11: 戦時中に大量に沈んだりバティー船の一例 . [2]

2.1 代表的なアーク溶接

代表的なアーク溶接には以下のものがある .

被覆アーク溶接 (shielded arc welding) 被覆アーク溶接は被覆剤を塗った溶接棒と被溶接物との間に発生した電気アークの熱を利用しておこなう溶接法であり、現在最も多く利用されている . 原理は図に示したように、溶接棒と部材との間に直流又は交流の電圧をかけてアークを発生させ、その熱によって溶接棒が溶けて、溶滴となって溶融池に溶着され、母材の一部とともに溶接金属を作る . 被覆剤またはフラックスはアーク熱で分解されてアークを安定化するとともに、発生したガスあるいはスラグによって溶接金属を覆い、酸化・窒化を防ぎ、また化学反応によって溶融金属を精練したり、合金添加もおこない溶接金属の性質を優れたものにする .

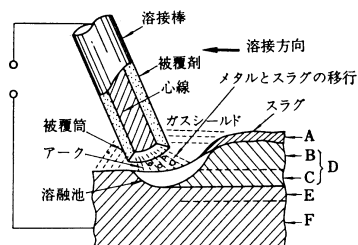


図 2.1 被覆アーク溶接の原理

A : スラグ層 B : 溶接余盛 C : 溶込み
D : 溶接金属 E : 溶接熱影響部
F : 非熱影響母材

図 12: 被覆アーク溶接の模式図 . [4]

イナートガスアーク溶接 (inert arc gas welding) イナートガスアーク溶接は、被覆アーク溶接では溶接が困難な材料のために開発された新しい方法である . 不活性ガスの Ar あ

るいは He によって溶融金属をシールドし酸化などを防ぎながら溶接する．図に示す TIG(gas shielded tungsten arc welding) と MIG(inert gas metal arc welding) がある．TIG では電極が減らないので非消耗電極式 (non-consumable) と呼ばれ，MIG では溶加材を一つの電極としているため溶融速度に比例して消耗する．

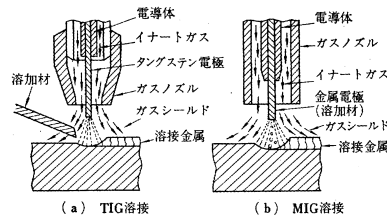


図 13: イナートガスアーク溶接の模式図．[4]

この他にも入熱方法を改良した，テルミット溶接，レーザ溶接などがある．

2.2 溶接での注意点

溶接金属は鑄造組織を呈する (図 14)．溶接金属の割れ感受性や機械的性質などは鑄造組織の大きさや発達状況に左右される．溶接速度や入熱条件 (電圧，極間距離) などによって大きく変わる．また，溶接金属の周囲の被溶接金属部には熱影響部 (Heat affected zone: HAZ) が形成され，原質母材との物性が変化する (図 15)．また，凝固にともなう体積減少によって，残留応力や変形がおこる (図 16)．

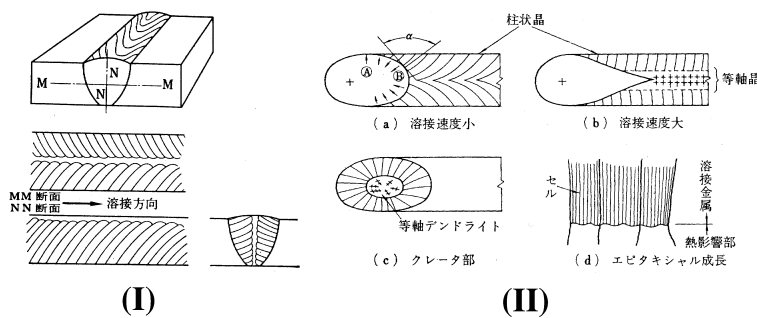


図 14: 溶接時の溶接金属の凝固の様子．[4]

3 ろう接

もっと小さな部材の接合にも凝固現象が使われている．ハンダ付けなどを代表とする‘ろう接 (soldering, brazing)’は接合すべき同種または異種金属を溶接することなしに，これらの金属の間にそれより融点の低い別の金属を溶融添加して接合する方法．接合部のシールドや強度等に関する留意点は溶接と同じ．ろう接の機構は，ろう材と被接着金属との境界に，(i) ろう材に被接着金属が溶け込み固溶体を作る，(ii) 共晶組織を作る，(iii) 金属間化合物をつくっている，または (iv) 溶け込まないで付着型接着をしているものがある．

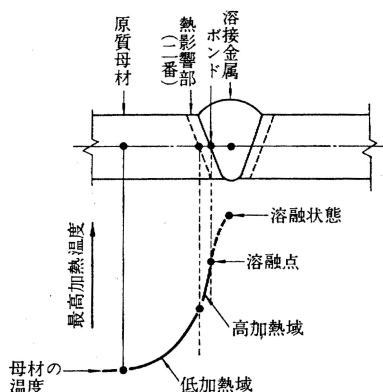


図 15: 溶接時の溶接金属，基地の最高到達温度．[4]

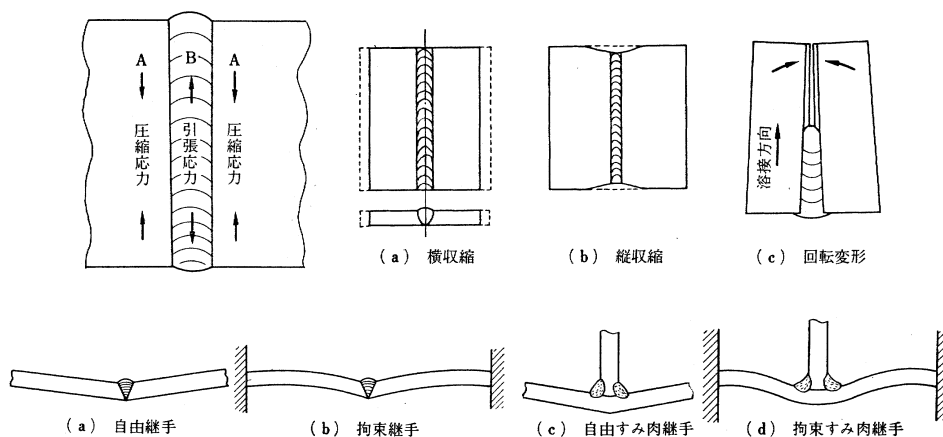


図 16: 溶接による残留応力，変形．[4]

3.1 ろう材

ろう材の融点が 450°C 以下を軟ろう，以上を硬ろうと呼ぶ．軟ろうは，Sn, Pb, Cd, In, Bi などの低融点合金に Cu, Ni, Ag, Au, Si, Zn などの元素を少量添加した合金が多い．ハンダ (solder) は軟ろうの代表で，Sn-Pb 合金である．用途によって成分が違う．アルミニウムろうの主成分は Al とよく固溶する Zn を主体とするものと，Al-Si 合金とがある．硬ろうでもっとも多く使用されるのが銀ろう (silver solder) である．ステンレス鋼などにも適用される．銀ろうに含まれる Cd，ハンダの Pb などは人体への影響が問題となり，これらを全く使わないろう材の開発が最近のブームである．

3.2 フラックス

ろう付けではろう材を溶かすために高温にする必要があり，表面が酸化する．したがって接着をよくするためにはその酸化膜を除去する必要がある．このためにフラックスが使用される．代表的なものにハンダ付けのやにがある．松やにが原料で，主成分はアビエチン酸 (C₂₀H₃₀O₂)

で融点が 174°C で、銅に用いるとアビエナイト銅となり表面活性を呈する。300°C 以上で変性して不活性となる。

フラックスにはこれ以外にもいくつかの種類がある。要は、酸化物を取り去り、作業中大気とろう付け部を遮断し、被接着金属に対するろう材の接触角を小さくするものであればいい。フラックス開発、ハンダ付けがいかに重要かは、

<http://www.axis.or.jp/chuokai/chuokai/semina/h121227.htm>

に日本アルミット社長の澤村経夫氏の面白い体験談があります。

参考文献

- [1] 新山英輔「金属の凝固を知る」丸善 1998
- [2] Howard B. Cary, Modern Welding Technology, Prentice-Hall, 1979, Englewood Cliffs
- [3] 大野篤美「金属の凝固」地人書館 1984
- [4] 石井勇五郎編著 溶接工学 朝倉書店 1973
- [5] Kurz Fisher, Fundamentals of Solidification Trans Tech Publications, Switzerland, 1984
- [6] 鉄鋼便覧 (第3版) II 丸善, 1979
- [7] 金属材料活用事典, 産業調査会, 2000