



技術解説

# 急冷凝固プロセス

山内 勇\*, 大中逸雄\*\*

## 1. はじめに

新材料開発の期待から今注目されているプロセスに急冷凝固法がある。この方法により非晶質金属が製作されている。しかし、急冷による効果、製造プロセスあるいは得られた材料の特性などについてはあまり知られていないようである。ここでは急冷凝固プロセスの現状を中心に述べることにする。

## 2. 急冷凝固の効果と準安定相の出現

### 2.1 急冷効果

金属を熔融状態から冷却すると凝固が起こりこのときの冷却条件によって凝固組織が著しく影響を受ける。図1は凝固時の冷却速度と凝固組織の関係である<sup>1)</sup> 従来のプロセスの中でも比較的早いといわれるダイカストにおいても冷却速度は20~100 K/s程度であり<sup>2)</sup> 大きな期待は出来ない。10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup> K/s程度の冷却速度になると凝固組織は微細になり合金によっては従来にない有用な材料が得られる。さらに10<sup>5</sup> K/s程度以上になると極めて微細な組織となり平衡状態

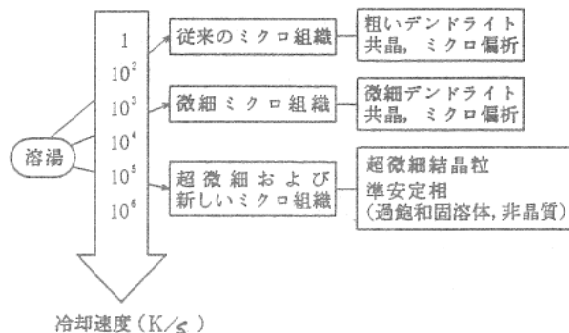


図1 凝固時の冷却速度と凝固組織<sup>1)</sup>

\*山内 勇 (Isamu YAMAUCHI), 大阪大学工学部, 冶金工学科, 講師, 工学博士, 金属凝固学

\*\*大中逸雄 (Itsuo OHNAKA), 大阪大学工学部, 冶金工学科, 教授, 工学博士, 金属凝固学, 伝熱工学

ではない準安定相が生じてくる。その極端な例が非晶質である。一般的に急冷効果として次のようなものが挙げられている。

- (1) 結晶粒の微細化
- (2) 晶出相の微細化
- (3) 化学成分の均一化
- (4) 準安定相の出現

この中でも急冷凝固法による新しい金属材料としての可能性は(4)の準安定相の出現とその利用にあるといえる。

### 2.2 急冷凝固と準安定相の出現

急冷すると準安定相が何故出現し得るようになるのか考えてみよう。そこで、急冷凝固と準安定相の出現の物理的な背景について触れることにする。

まず熱力学的に急冷凝固プロセスを考える。熱力学によれば物質は自由エネルギーの小さい状態の方が安定であり、その自由エネルギーは温度、圧力、組成などによって変化する。わかり易くするために純物質を例にとりて考える。

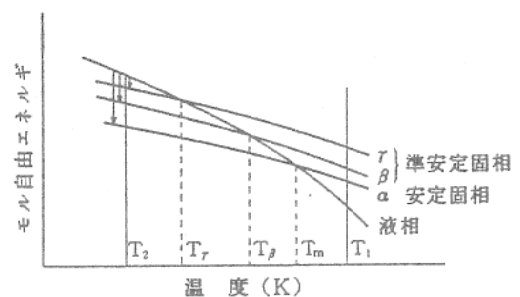


図2 純物質の温度と自由エネルギーの関係

図2は純物質のある一定圧力のもとにおける温度と自由エネルギーの関係を示したものである<sup>3)</sup> 温度T<sub>m</sub>以上では液相がもっとも自由エネルギーが低く、安定であるが、T<sub>m</sub>以下になると固相α相が安定になる。すなわち、この圧力における融点はT<sub>m</sub>であり、固相としての平衡相はα相である。βおよびγ相は準安定相であり、

各々融点  $T_\beta$  と  $T_\gamma$  を有す。もし液相が  $T_m$  以下の温度  $T_2$  まで過冷されたとすると、 $T_2$  における液相より自由エネルギーの小さい  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , のいずれかの固相に相変態する。すなわち準安定相を生じさせるには安定相の融点以下に過冷させることが必要である。

急冷すると過冷が生じ易く、冷却速度が大きいほど過冷度が大きくなる。従って、急冷凝固の本質は急冷によって大きな過冷度を得ることにあるといってもよい。では何故急冷すると過冷度が大きくなるか純物質を例に古典的な核生成と成長の理論から考えてみる。

単位体積あたりの核生成頻度  $J$  (1/s) は古典理論から(1)式で表わされる。

$$J = J_0 \cdot \exp\left(-\frac{B}{T_r - T}\right) \exp\left(-\frac{16}{3} \Delta S_M \frac{\alpha}{R} \left(\frac{T_r}{1 - T_r}\right)^2\right) \quad (1)$$

一方、成長速度  $R$  (m/s) は(2)式で表わされる。

$$R \propto \Delta H_M (1 - T_r) / \eta \quad (2)$$

ここで  $\log \eta = A + B / (T_r - T_\infty)$

$\eta$ : 粘度,  $A, B, T_\infty$ : 定数

$T_r = T / T_m$ ,  $T_m$  融点

$\Delta S_M$ : 凝固のエントロピー変化

$\alpha = T_m / \Delta H_M$   $\Delta H_M$ : 凝固潜熱

(1), (2)式を使って計算した例を図3に示す。このように結晶成長が最大の時には核生成速度は十分には大きくない。

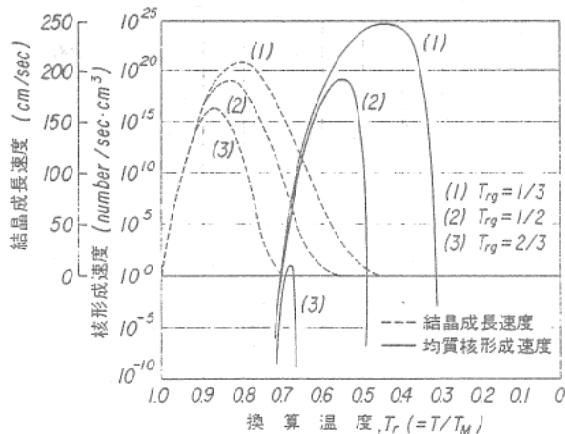


図3 式(1)および式(2)を用いて計算された均質核形成速度(実線, 対数スケール), および, 結晶成長速度(破線, 自然スケール)の温度変化

Uhlmannは冷却中における液体からの結晶の晶出率が  $X$  となる時間  $t$  を Johnson-Mehl-Avrami の式(3)を使って求めた。

$$X = 1/3\pi(Rt)^3 Jt \quad (3)$$

(3)式に(1), (2)式を代入して  $X$  を十分に小さい値をとって計算した例を図4に示す。図中

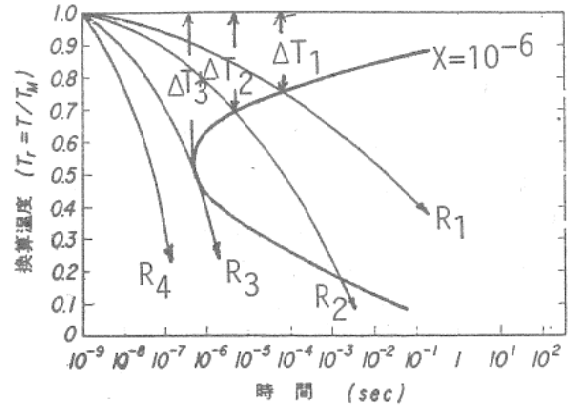


図4 図3に示された均質核形成速度と結晶成長速度をもとに式(3)によって計算されたTTT曲線

の  $R_1, R_2, R_3, R_4$  は冷却曲線を示す。(図の例では  $R_1 < R_2 < R_3 < R_4$ ) たたとえば,  $R_1$  で示される冷却曲線は点1で  $X = 10^{-6}$  の曲線と交わる。いま,  $X = 10^{-6}$  を結晶化の点と考えると結晶化が起こるまでの過冷度は  $\Delta T_1$  である。同様に  $R_2$  における過冷度は  $\Delta T_2$  である。冷却速度が速くなると過冷度が大きくなることを定性的に示している。また冷却速度が  $R_3$  になったときに最大の過冷度を示し, それ以上の速い冷却速度においては  $10^{-6}$  の曲線と交わらず結晶化しないつまり非晶質になる。これから  $R_3$  は非晶質を得るための臨界冷却速度を意味する。実際の合金の凝固では上述のような簡単なものではなく, 不明な点が多い。

どの程度過冷すればどのような準安定相が得られるかということも大きな問題である。このためには準安定状態図が必要になる。これに対しては正則溶液近似が成立する場合に熱力学的データが既知であれば計算によって求めることも不可能でない。これに対しては紙面の関係上触れないでおく。

### 3. 急凝固プロセス<sup>5)</sup>

前述のように急凝固プロセスでは液体を急

表1 各種急冷凝固プロセスの分類

製品形状	プロセスの例	主たる冷却方法	冷却速度 (K/s)
薄帯	単ロール法 ┌ F J M S 法 ├ P F C 法 └ メルト・オーバーフロー法	固体接触冷却	$10^4 \sim 10^7$
	┌ メルト・ドラッグ法 └ 双ロール法 ┌ 垂直法 └ 傾斜法		
	スプレー・ロール法		
細線 ワイヤ	溶湯抽出法	固体接触冷却	$10^4 \sim 10^6$
	回転水中紡糸法	液体冷却	$10^3 \sim 10^5$
	テイラー法	気体または液体冷却	$10^2 \sim 10^5$
	メルト・オーバーフロー法	固体接触冷却	$10^4 \sim 10^6$
ブロック	スプレー成形法	気体冷却	$10^2 \sim 10^5$
	┌ スプレー鍛造法(オスプレー法) └ スプレー・ピーニング法		
粉末	水マトマイズ法	液体冷却	$\sim 10^5$
	ガスアトマイズ法	気体冷却	$\sim 10^5$
	超音速アトマイズ法	気体冷却	$\sim 10^6$
	R S R 法	気体冷却	$\sim 10^5$
	回転電極法	気体または固体接触冷却	$\sim 10^5$
	回転液アトマイズ法	液体冷却	$\sim 10^5$
	ローラーアトマイズ法, 衝撃アトマイズ法 (単ロール法)	液体または固体接触冷却 固体接触冷却	$\sim 10^4$ $\sim 10^7$
表面処理	電子ビームグレージング	自己冷却	$10^4 \sim 10^8$
	レーザーグレージング		
	表面合金化法		

冷し、過冷度の大きい状態を作り凝固させる。そのために如何に急冷させるかが大きな課題となる。いま、体積V表面積Aの液体を温度  $T_a$  の冷却媒体で冷却したとする。液体と冷却媒体間の熱伝達率を  $h$  とし、液体内の温度分布を無視すると熱エネルギー保存則から冷却速度は(4)式であたえられる。

$$\dot{T} = |\partial T / \partial t| \approx hA(T - T_a) / (\rho C_p V) \quad (4)$$

ここで、 $\rho$ ,  $C$ ,  $T$  は液体の密度、比熱、平均温度である。(4)式から冷却速度を大きくするためには  $V/A$  を小さくするつまり冷却されるものを薄く、細く、細かくすることが必要となる。このため現在作られている急冷材の形状は薄片、連続ワイヤ、粉末などが主なものとなっている。

表1に各種急冷凝固プロセスの分類を示す。

### 3.1 薄帯

薄帯は厚さ  $10 \sim 100 \mu\text{m}$  の非晶質連続薄帯、厚さ  $20 \sim$  数  $\text{mm}$  の結晶質薄帯、波形薄帯、薄片などに分類され、いずれも回転ロールを利用した固体接触冷却により製作される。プロセスとしては種々のものが考案されているがここでは紙面の関係上2~3の代表的なものについてのみ触れることにする。興味ある方は文献<sup>5)</sup>を参照していただきたい。

#### 3.1.1 単ロール法

原理的には図5に示すように回転する単一の金属ドラム面で溶湯を凝固させる方法で多くの改良されたタイプのものである。本プロセスでのプロセスパラメータはノズル材質、寸法、形

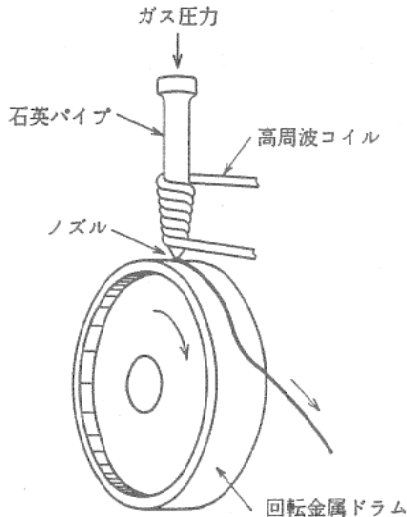


図5 片ロール法

状、ロール材質、寸法、表面性状、ロール回転数、温度、溶湯圧力、温度、材質、ノズルロール間隔、雰囲気などである。ノズルとして石英シリコンナイトライド、SiC、アルミナ等が使われている。またノズルは薄帯の幅が5mm程度以下なら円孔ノズル、より広幅の場合にはスロットノズルが使われる。円孔ノズル寸法の直径は0.5~1mmが多い。ロール材質あるいはロールの表面処理は極めて重要で溶湯との濡れ性、耐熱性、耐久性などを考慮して決める。銅、銅合金、工具鋼、ステンレス鋼などが使われる。表面処理としてはCrめっき、Niめっきなどが行われる。ロール周速は10~60m/sである。非晶質薄帯の製造法として良く使われている方法であるが、ロール接触面と自由表面側で粗さや冷却速度が異なる欠点がある。

### 3.1.2 双ロール法

厚さ数10 $\mu$ mの非晶質薄帯から厚さ数mmの結晶質薄帯まで製作可能である。非晶質薄帯の製造には単ロール法ほどには多用されていない。むしろ、結晶質薄帯の製造法として近年盛んに研究開発が行われている。この方法も種々のタイプのものであるので、原理的なものを図6に示す。特徴は薄帯の両面がロールに接して冷却されるため、表面性状が同一で冷却速度も大きくなることである。

### 3.2 細線、ワイヤー

#### 3.2.1 溶湯抽出法

短繊維の製造に実用化されており、その原理

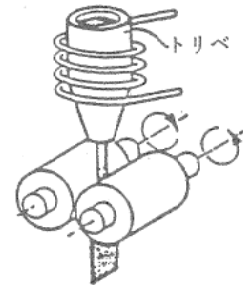


図6 双ロール法

は図7に示すように溶湯中に回転水冷ロールを浸漬し、ロール表面で凝固した層を連続的に投げ出し短繊維を得る方法である。

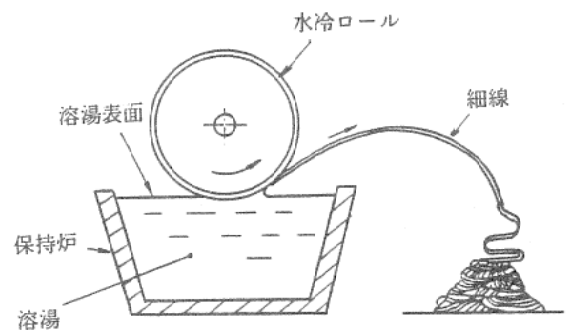


図7 溶湯抽出法

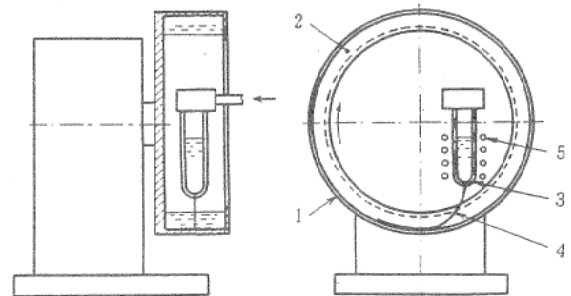


図8 回転水中紡糸法

- 1: ドラム, 2: 冷却水, 3: ノズル,  
4: 溶湯ジェット, 5: 加熱コイル

#### 3.2.2 回転液中紡糸法

著者らによって開発された方法<sup>6)</sup>で原理図を図8に示す。すなわち回転ドラム内に冷却水を入れ、遠心力で乱れのない冷却水層を形成し、溶湯ジェットをノズルから噴射し凝固させ円形断面のワイヤーを得る方法である。今のところ工業的に均一な非晶質ワイヤーの製作に成功している唯一の方法である。水層の周速は4~12m/s、ノズル径(ワイヤー径)は80~200 $\mu$ mである。ノズルとの反応性、ジェットの安定性などからす

すべての合金に適用することはできないが、種々の非晶質、結晶質ワイヤが作られている。

### 3.3 粉末

急冷粉末の場合には粉末のままよりも固化して使われることが多い。この時粒子の形状、粒度分布、表面性状、凝固組織などが成形品の性質に大きな影響を与えるため種々の方法が考案されている。

#### 3.3.1 水噴霧法

溶湯流を水を使って噴霧する方法で従来から粉末の製造に広く使われてきた。 $10^2$  K/s以上の冷却速度が得られ、条件によっては冷却速度が $10^6$  K/s程度になることもある。酸化、水との反応、乾燥などが問題になる。

#### 3.3.2 ガス噴霧法

水噴霧の水の代わりにガス（空気、不活性ガス）を使うもので広く使われている。冷却速度は水の場合に比べて遅くなるが、超音速のガスによって $10^4$  K/s程度の冷却速度も可能である。

#### 3.3.3 超音波アトマイズ法

ハートマン衝撃波を利用して高周波圧力変動を伴う超音速流（マッハ数 $\sim 2$ ）を溶湯流に作用させ、噴霧化と冷却を同時に行うものである。ガスとしてアルゴン、窒素、ヘリウムなどを利用する。平均径数十 $\mu\text{m}$ の球状でかつ清浄な粉末が得られる。

#### 3.3.4 遠心噴霧急冷法

高速回転ディスクの中央部に溶湯を供給し、遠心噴霧法により微小液滴を形成し、高速ヘリウムガスを吹き付け急冷する。平均粒径数十 $\mu\text{m}$ 以下のものを得るのはむづかしい。 $10^5 \sim 10^6$  K/sの冷却速度が得られる。

#### 3.3.5 回転電極法

図9に示すように噴霧材料を電極として高速回転させ、一端をアーク等で溶解、遠心噴霧するものである。るつぼが不要なため、活性高融点金属の粉末化に適している。

#### 3.3.6 ローラーアトマイズ法

図10に示すように表面を断熱した双ロール間に溶湯を供給しキャピテーション作用で微小液滴をつくり、その後スプラット冷却や水中への冷却で冷却速度を上げる。

#### 3.3.7 回転水噴霧法

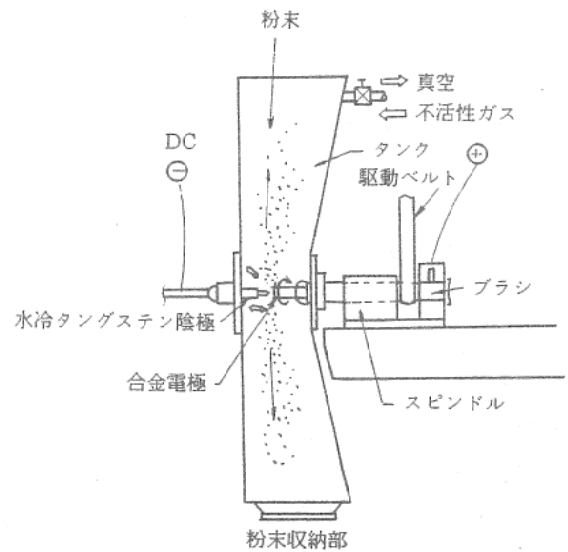


図9 回転電極法

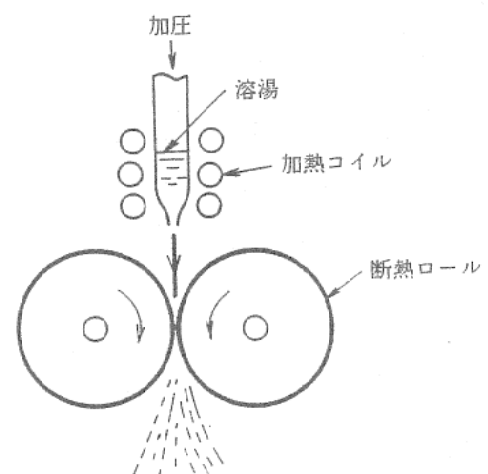


図10 ローラーアトマイズ法

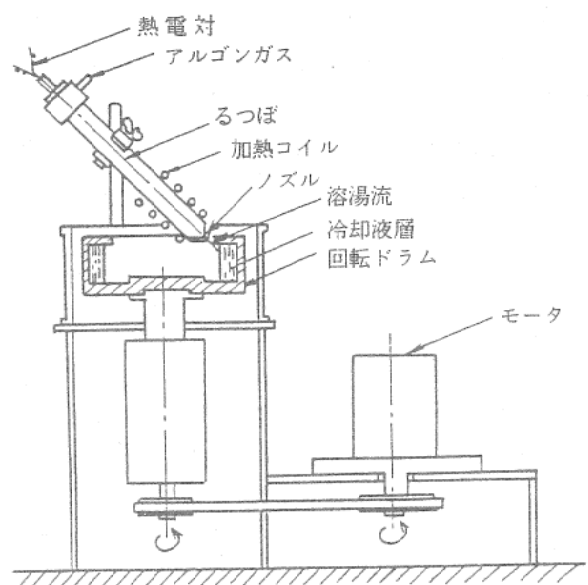


図11 回転水アトマイズ法

回転液中紡糸法から発展されたもので図11に示すようなものである。高速で回転するドラムに冷却液を入れ、遠心力で形成される液層中に溶湯を噴射し、噴霧化と冷却を同時に行うものである。連続生産ができないなどの欠点があるが多種少量生産には適している。また、水以外に油などの冷却液が容易に利用できる。

### 3.4 ブロック

上述の薄帯とか粉末の場合にはバルク状のものを得るためには固化のプロセスが必要になる。Singer によって提案されたスプレー成形法は溶湯流を不活性ガスで噴霧し固液共存状態あるいは過冷液滴を冷却面上に堆積させブロック状のものを得る方法である。その中でも代表的なのはOsprey法である。

#### 3.4.1 Osprey 法<sup>7)</sup>

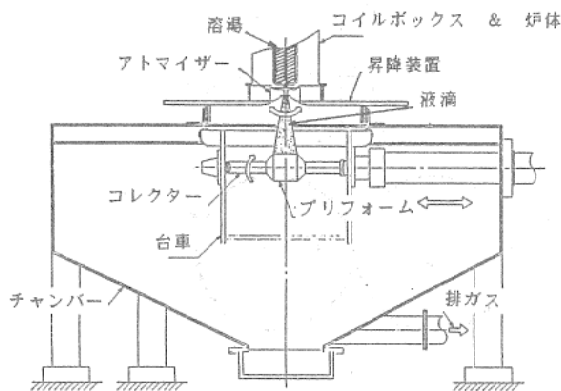


図12 Osprey 法

図12に Osprey 法によるロールの製造例を示す。プリフォーム上の液相が凝固する前に次の半熔融液滴が衝突するよう噴霧温度、スプレー密度などの噴霧条件が重要である。また、異種金属を交互にスプレーすることにより積層材や複合材の製作も可能である。本法の利点として工程の簡素化、均質、緻密な組織による熱間鍛造性の向上などが挙げられている。

### 3.5 その他

以上述べてきたプロセス以外にレーザーや電子ビームを使った表面処理法とか極く薄い層を逐次凝固させてブロックを得る方法などがあるが割愛する。詳細は文献(5)を参照していただきたい。

## 4. 急冷材の性質<sup>8)</sup>

### 4.1 非晶質材料

優れた性質を示すために機能性材料として注目されている。ただし、非晶質状態は初めに述べたように準安定な状態であり、温度が上がれば結晶質に戻ろうとする。従って、使用温度については十分な注意が必要である。また、以下に述べる性質は合金組成で異なる。あくまでも一般的なものであることを断わっておく。

#### (1) 機械的性質

結晶質状態では極めてもろい材料も非晶質になると一般には高強度、高靱性を示し、180°曲げが可能となるものが多い。

#### (2) 磁氣的性質

##### a. 高透磁率、低保磁力

非晶質は磁気異方性が無く、結晶粒界、転位、介在物もないため高透磁率のものが得られる。この応用例としては磁気ヘッドが挙げられる。

##### b. 高磁束密度、低損失

ヒステリシス損が小さいため高周波領域での使用が有利であり高周波電力トランスなどに実用されている。

##### c. 高磁歪

磁歪振動子、トランスデューサーなどへの応用が期待されている。

#### (3) 化学的性質

金属-半金属系非晶質合金(たとえばFe-P合金)のように1つの金属成分しか含まない場合には単体金属結晶よりもむしろ活性で腐蝕し易いが、クロムなどの第3元素の添加で著しく耐食性が向上する。また触媒としての活性も期待されるが熱による結晶への変化、化学的な処理とか触媒自体による相変化のために触媒特性が失われるなどの問題がある。

#### (4) 熱的性質

材料の熱膨張を自発磁化による体積磁歪によって打ち消し、室温付近の見かけの熱膨張係数がゼロになるいわゆるインバー特性を示すものがある。また、同様に自発磁化の効果によってヤング率が温度依存性を示さないエリンバー特性を示す。これらから、ひずみゲ

ージなどへの応用がある。

#### 4.2 結晶性材料

実用的な材料ではトランス材としての珪素鋼板 (Fe-6.5Si) やNi, Co基超合金などの研究が盛んに行われている。表2に一例を示す。従来法に比べて引張り性質の向上や伸びの増加などが見られる。

表2 Ni基およびCo基急速凝固薄帯と精密鑄造材の室温引張り性質

合金	試料	引張強さ (MPa)	伸び (%)
Rene' 80	薄帯	1107~1127	10~14
	精鑄	1102~1112	5~6
IN 738LC	薄帯	1127~1177	15~25
	精鑄	1087~1127	5~8
FSX 414	薄帯	1323~1401	31~35
	精鑄	823~832	15~16

Al合金では急冷粉末を熱間押し出しなどで成形することによって高強度、高耐食材料が得られている。これらの性質の向上は初めに述べたような急冷効果によるものである。この他、急冷材をから出発してそれらを熱処理することによってさらに優れた性質を持つ材料が得られる可能性もある。

#### 5. ま と め

急凝固の基本的な考え方とプロセスについて述べた。新しい材料の開発を考えるためには材料に対する十分な理解とともにプロセスに対する斬新なアイデアが要求される。この意味でまだまだこれからが楽しみな領域であるといえよう。

紙面の関係で説明不足になったことも少なくない。より興味をもたれた方は文献をご参照願いたい。

#### 文 献

1. M. Cohen et. al: "Rapid solidification Processing, Principles and Technology II" p. 1 (1980, Claitors Publ. Div.)
2. 三木ら: 軽金属, 25 (1975), 1
3. 例えば, 新宮ら: 鉄と鋼, 69 (1980), 1087
4. D. R. Uhlmann: J. Non-Cry. Sol. 7 (1972), 337
5. 大中: "急凝固プロセス" 日本鉄鋼協会 第110, 111 西山記念技術解説テキスト
6. 大中ら: 日本金属学会誌 45 (1981), 751
7. R.W.Evans et. al: Powder Metal., 28 (1985) 13
8. 増本ら編: "アモルファス合金", 337 (1981, アグネ)