

学 位 論 文 題 名

Prediction of Solidification Structures of a Ternary Alloy System

（3 元合金系における凝固組織の予測）

学位論文内容の要旨

現代では、ほとんどの金属が精練の過程で液相状態を経て、インゴットに铸造されている。インゴットが铸造後にそのまま使用される場合は、凝固組織の均一性、凝固欠陥、マクロ偏析などが直接材料の品質に影響する。また铸造後に加工を施した材料として使用する場合でも、凝固組織の均一性、マクロ偏析などの制御が必要である。いずれにしても凝固組織の均一性を確保するために必要なのは、凝固プロセスの制御方法を開発することであり、種々の凝固条件における凝固組織の予測方法を確立することである。

さらに、近年、化石燃料の消費を押さえかつ高性能な材料を求める立場から、「そのままでの複合材料」としての共晶合金材料に対する関心が高まっている。凝固組織の一形態である共晶組織を有する共晶合金は、再溶解によって出発点の溶湯に戻すことが出来ることから、リサイクル可能な材料である。共晶成長についての従来の研究は、2 元系で大きな進歩を示してきたが、実用合金に対する観点から、あるいは2 元系合金でも不純物として第3 元素を含んでいることから、3 元系の共晶合金の凝固相と組織形成の実験的および理論的検討が必要である。特に材料の物質定数に基づき成分と温度勾配、凝固速度などの凝固条件から凝固相と組織形成の予測を行えるようにすることは、多成分系ほど重要となる。

本研究は、3 元共晶系およびその近傍組成の凝固様式について考察し、モデルを作成して凝固組織の相と成長形態あるいは凝固組織の寸法を解析的な式を使って予測する手法を開発したものであり、その妥当性を実験結果と比較し、考察している。

第1 章は序論であり、研究の背景としての2 元系での凝固組織の理論モデルの進歩について述べ、次いで本論文の目的である3 元系での凝固相と組織の予測を行う必要性に言及し、最後に論文の構成について述べている。

第2 章では、高ニッケル圧延ロール用材の安定・準安定共晶組織の撰択性について述べている。高ニッケル圧延ロール用铸造材は、鉄鋼の圧延用ロール材として使われている。凝固組織、特に共晶形態つまり安定相としての黒鉛量と形状、準安定相としてのセメンタイトの形状と寸法は耐摩耗性に大きな影響を与える。安定共晶から準安定共晶までの出現の温度差を測定し、測定された黒鉛の晶出量と関係づけたところ、安定・準安定共晶の温度差と測定された黒鉛の晶出量の間には良い相関が存在した。このことから擬2 元系の共晶モデルを援用することで、安定・準安定共晶の温度差を説明でき、望ましい黒鉛量を有する組織を得るための定量的凝固条件の指針を得た。

第3章では、マクロ的に平滑な界面を有する3相共晶の組織を(1)対称性を有する規則的なラメラ状の組織、(2)六角形の形状の中心に棒状が存在する組織、(3)2次元的な対称性を有する煉瓦積状の組織の3種類を想定し、解析的な成長モデルを作成した。その結果、過冷度は成長速度の平方根に比例し、組織の大きさは成長速度の平方根に逆比例するという成長方程式を得た。この成長方程式で使われる定数は材料の性質で表現できた。また3つの組織の大きさと成長温度を計算し、Sn-Pb-Cdの3元系とAl-Al₂Cu-Ag₂Alの3相共晶系について実験報告と比較した結果、計算された組織の大きさは実験報告とよく一致した。

第4章では、3元系で現われるセル/デンドライト状をしていて、それが2相の共晶である2相セル/デンドライト状共晶の解析的なモデルを作成した。成長による過冷却を見積る際に、2相セル/デンドライト状共晶の成長調節機構としてなにを仮定するかによって違った方法を取らなければならないことを明らかにした。すなわち、成長が複合組織の枝別れ・消滅によって行われることを仮定した場合、過冷は最大成長速度の仮定で見積られ、成長が全体のセル/デンドライト状の形状の安定性に支配されているとした場合、全体としてその形状の過冷は、中立安定性や配列安定性で見積られた。このモデルを用いて、Al-Cu-Ag 3元系のAl-Al₂Cuの2元共晶点から3相共晶に向かう谷に沿って初期成分の温度勾配・成長速度の成長温度に及ぼす影響を検討した。その結果、過冷度は凝固速度の増大と共に一度急激に減少してゆっくりと増大することが分かった。また上記のどちらのモデルを使った場合でも、過冷度は同じオーダーで、組織の大きさの予測は違った結果となることから、いずれのモデルが適切であるかは実験で確かめる必要があることを明らかにした。さらにこれらのモデルを開発したことにより、純2元系の共晶点から3相共晶に向かう谷に沿っての相選択図を計算することができた。状態図のデータと物質定数を使って得られた凝固組織の成長に及ぼす温度勾配の影響を調べた結果から、本モデルは第2章での擬2元系モデルを近似として成立することが分かった。

第5章では、2相セル/デンドライト状共晶の解析的なモデルを谷の外の領域に拡張した。拡張を行うために、初期液相成分と相当する固相の間の仮想的な共軛線、もしくは2つの固相の相対的な割合を評価する方法を提案した。また、3元系のデンドライトのモデルを援用して、第4章でのセル/デンドライト状の成長に基づく溶質の濃化による過冷を評価する式を提案した。これらの式を用い、3元系の全組成で成分と凝固条件を仮定すると晶出する相と晶出温度、すなわち相選択図を計算することができ、得られた相選択図は実験報告と比較して、中程度以上の凝固速度でよく一致した。

第6章は、実際の多元系合金でデンドライトが晶出し、その配列の谷間に共晶相が生じるモデルでのマイクロ偏析式を提案した。一般的に、マイクロ偏析の評価は凝固組織予測の基本的な問題でもある。ここでのマイクロ偏析式はデンドライト樹間の液相の溶質分布を積分プロファイル法によって評価する方法であり、計算が容易に行える特徴がある。液相と固相の両方で有限な拡散が働く場合、液相が完全混合で固相で有限な拡散が働く場合、固相で無拡散であり、液相で有限な拡散が働く場合という3つのケースに共通した方法を使い、1階もしくは2階の常微分方程式を導いた。数値計算の結果は、厳密な解として知られているものと比較して良い精度で一致し、計算が容易なことから、実用的な方法を提供することができた。

第7章は、結論であり、三元共晶系の凝固組織形態およびその大きさなどの予測式を提案し、実験等との対応でその妥当性を評価した。

最後に、3元共晶およびその近傍組成における凝固様式を検討し、相、成長形態および凝

固組織の大きさなどの組織予測の方法を確立し、実験報告による凝固組織の大きさや相撰択図と比較してその妥当性を証明した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 工 藤 昌 行

副 査 教 授 石 井 邦 宜

副 査 教 授 毛 利 哲 夫

副 査 助 教 授 大 笹 憲 一

学 位 論 文 題 名

Prediction of Solidification Structures of a Ternary Alloy System

(3 元合金系における凝固組織の予測)

近年、地球環境保全のために化石燃料の消費を押さえかつ高機能な材料製造法として、共晶合金材料に対する関心が高まっている。共晶合金は「そのままの複合材料」であり、これまでの複合材料製造法や傾斜機能材料製造法と異なり、低エネルギー、低コストで作製可能である。また共晶合金は、再溶解によって出発点の溶湯に容易に戻すことが出来ることから、リサイクル可能な材料でもある。共晶成長についての従来の研究は、2 元系で大きな進歩を示してきたが、実用合金の観点からは3 元系以上の共晶合金の研究が重要である。しかし3 元系以上での共晶の組み合わせは2 元系に比べて膨大な数になり、実験的研究だけでは、共晶合金の特性を明確に出来ないのが現状である。したがって材料の物質定数に基づき、組成、温度勾配および凝固速度などの凝固条件から凝固相と組織形成の予測を行うことが出来るようにすることは、多元系共晶合金では重要な課題である。

本研究では、3 元共晶系およびその周辺組成の凝固様式について考察し、共晶成長モデルを作成して凝固組織の相と成長形態あるいは凝固組織の大きさを解析的な式を使って予測する手法を開発したものであり、その妥当性を実験結果と比較して考察している。

第1 章は序論であり、これまでの2 元系での凝固組織の理論モデルの進歩について述べ、次いで3 元系での凝固相と組織の予測の重要性に言及し、最後に論文の構成について述べている。

第2 章では、高ニッケル圧延ロール用材の安定・準安定共晶組織の撰択性について述べている。安定から準安定までの共晶相出現の温度差を測定し、黒鉛の晶出量と関係づけたところ、良い相関性が得られた。安定、準安定共晶の温度差は擬2 元系の共晶モデルを援用することで説明でき、望ましい黒鉛量を有する組織を得るための定量的凝固条件の指針を確立した。

第3 章では、マクロ的に平滑な界面を有する3 相共晶の組織形態を(1)対称性を有する規則的なラメラ状の組織、(2)6 角形の形状の中心に棒状が存在する組織、(3)2 次元的な対称性を有する煉瓦積状の形態として、解析的な成長モデルを作成した。そのモデルから過冷度

は成長速度の平方根に比例し、組織の大きさは成長速度の平方根に逆比例するという成長方程式を得、かつこの成長方程式で使われる定数を材料の性質で表現できた。Sn-Pb-Cd の 3 元共晶系と Al-Al₂Cu-Ag₂Al の 3 相共晶系を用い、3 つの形態の大きさと成長温度を計算し、実験報告と比較した結果、計算された組織の大きさは実験報告とよく一致し、モデルが妥当であることを示した。

第 4 章では、3 元系で現われるセル/デンドライト状形状でかつそれが 2 相の共晶である 2 相セル/デンドライト状共晶の解析的なモデルを作成した。このとき 2 相セル/デンドライト状共晶の成長調節機構としてなにを仮定するかによって 2 つの異なった方法で過冷度が見積もられることを明らかにした。すなわち、成長が複合組織の枝別れ・消滅によって行われる場合は過冷度は最大成長速度の仮定で見積られ、成長が全体のセル/デンドライト状形状の安定性に支配される場合は過冷度は中立安定性や配列安定性で見積られた。しかしどちらのモデルを使った場合でも、過冷度は同じオーダーとなるが組織の大きさは違った予測結果となることから、モデルの妥当性評価には実験的検討が必要であることを明らかにした。さらにこれらのモデルを開発したことにより、純 2 元系の共晶点から 3 相共晶に向かう谷に沿っての相選択図を計算できた。状態図のデータと物質定数を使って得られた凝固組織の成長に及ぼす温度勾配の影響を計算した結果、第 2 章の擬 2 元系モデルは本モデルの実用凝固条件内での近似になっていることを示した。

第 5 章では、2 相セル/デンドライト状共晶の解析的なモデルを二元共晶から 3 元共晶に向けての谷の周辺領域に拡張した。このため初期液相と相当する固相の間の仮想的な共軛線、もしくは 2 つの固相の相対的な割合を評価する方法を提案した。また、3 元系のデンドライトのモデルを援用して、第 4 章でのセル/デンドライト状の成長に基づく溶質の濃化による過冷を評価する式を提案した。これらの式を用い、3 元系の全組成で成分と凝固条件を仮定すると晶出する相と晶出温度、すなわち相選択図を計算することができ、得られた相選択図は実験報告と比較して、中程度以上の凝固速度でよく一致した。

第 6 章は、多元系合金のデンドライト形態での晶出とその谷間に共晶相が生じるモデルでのミクロ偏析を提案した。これはデンドライト樹間の液相の溶質分布を積分プロファイル法によって評価する方法であり、計算が容易に行える特徴がある。液相と固相の両方で有限な拡散が働く場合、液相が完全混合で固相で有限な拡散が働く場合、固相で無拡散であり、液相で有限な拡散が働く場合という 3 つのケースに共通した方法を使い、1 階もしくは 2 階の常微分方程式を導いた。数値計算の結果は、厳密な解として知られているものと比較して良い精度で一致し、計算が容易な実用的な方法を提示できた。

第 7 章は、結論である。

これを要するに、著者は、3 元共晶およびその周辺組成における凝固様式を検討し、相、成長形態および凝固組織の大きさなどの組織予測の方法を確立したものであり、金属組織学に貢献するところ、大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。