

半溶融・半凝固金属の固相率の測定法— 2

A New Method to Detect Solid Fraction of Mashy/Semi-Solid Metals · 2

木 内 学*・杉 山 澄 雄*
Manabu KIUCHI and Sumio SUGIYAMA

1. はじめに

著者らは、半溶融・半凝固金属材料の固相率の測定方法の開発を目指しており、同状態にある金属材料の電気的特性（比抵抗または電位差）を測定することにより、固相率を間接的に求める手法について一連の研究を行っている。前報¹⁾では、半田ならびにアルミニウム合金などの低融点金属を対象とし、上述の方法による固相率の測定を試みた。本報では、銅合金ならびに鉄合金などの高融点金属にまで対象を広げ、前報と同様な測定手法により、固相率の測定を行ったのでその結果について示す。

2. 本測定法の基本原理

本研究で開発を試みた固相率測定の基本原理は、半溶融・半凝固状態にある金属材料では、固液界面あるいは液相内の格子不整が液相成分の増加に比例して多くなり、電気的比抵抗もこれに比例して増大するとの仮説に基づき、この比抵抗の変化を固相率の同定に利用しようとする点にある。この方法を用いて実用（多元）合金の固相率を推定する際の具体的な手順については、前報に詳述してあるので参照されたい。

3. 測定方法・条件

供試材の電気抵抗の測定回路ならびに機器構成は、前報の半田ならびにアルミニウム合金を対象とした場合と同じである。今回、高融点金属を測定対象とするに際して特に注意した点は、

- (1) 電極には直径 2 mm のタングステン線を用いる、
- (2) 試片の保持固定方法としては、試片をセラミックポット内に置き、その上からセラミックセメントを流入して固める方法を採用する。ただし、電極線、熱電対の取り付けを容易にするために、試片上部を開頭しておく（図 1 参照）、

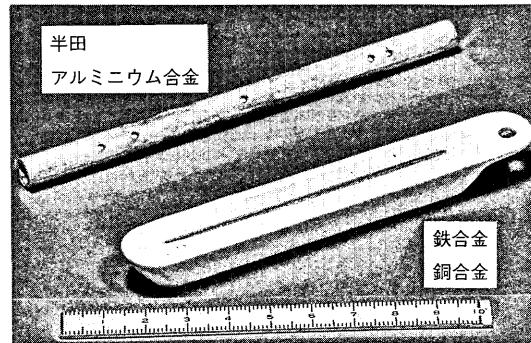


図 1 試片の保持固定方法

表 1 前報と本報の測定方法の主な違い

	前 報	本 報
試片材質	半田, アルミ合金	銅合金, 鉄合金
電極材質	銅線, SUS 304線	タングステン線
試片保持	アルミナ保護管, 密閉式	アルミナポット, 開頭式
加熱状況	大気中	アルゴンガス雰囲気中 (鉄合金)

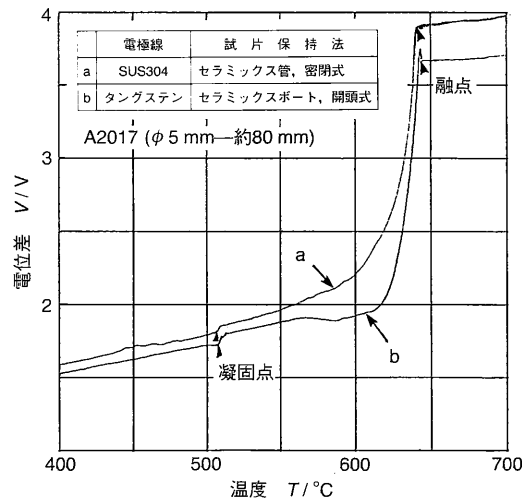


図 2 測定方法が電位差—温度結果におよぼす影響

*東京大学生産技術研究所 第 2 部

研 究 速 報

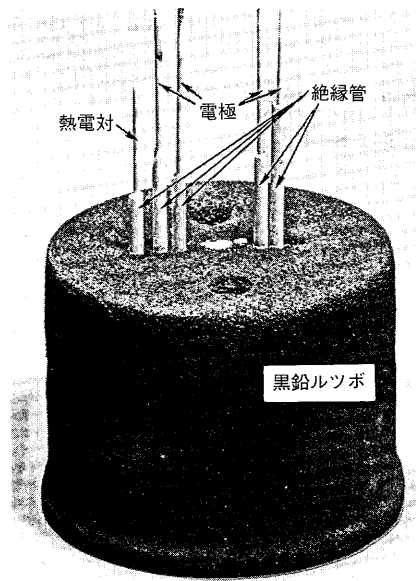


図 3 電極、熱電対の取付状況

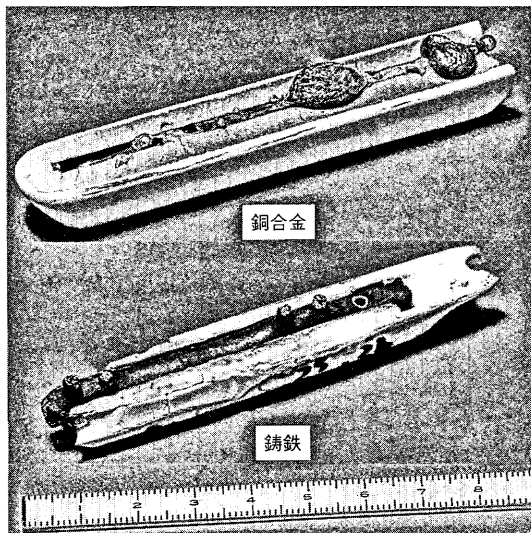


図 4 測定後の試片の状況

(3) 鉄合金を対象とする場合には、酸化防止のため、炉内をアルゴンガス雰囲気にして加熱を行う、などである。表 1 に前報で採用した測定方法との主な相違点を比較して示す。図 2 は、前報と本報との測定方法の違いが、電位差—温度関係におよぼす影響を示す。測定値は、概略、良い一致を示しているが、本報の方法では前報の方法に比べ、温度の低下とともに電位差の減少が多少大きくなる傾向にある。

測定までの具体的な手順としては、まず、セラミックセメントに保持固定された試片を、黒鉛ルツボ内に入

れ溶解し、その後、図 3 に示すように、絶縁管を介して電極線ならびに熱電対を試片に挿入し、次いで、冷却を始めて試片の固相率の変化に伴う電位差または電気抵抗の変化を測定する。図 4 は測定後の試片の状況を示す。熱による体積の膨脹差から、試片の一部が変形していることがわかる。図 5 は電位差測定後の鑄鉄試片とタンゲステン電極との接合状況を示す。接合界面には 50 μ m 程度の反応相ができ、良好な接合状態となっていることがわかる。

4. 測定結果・考察

4.1 銅合金の固相率の測定結果

(a) 銅/銀二元合金の固相率と無次元化電位差との関係

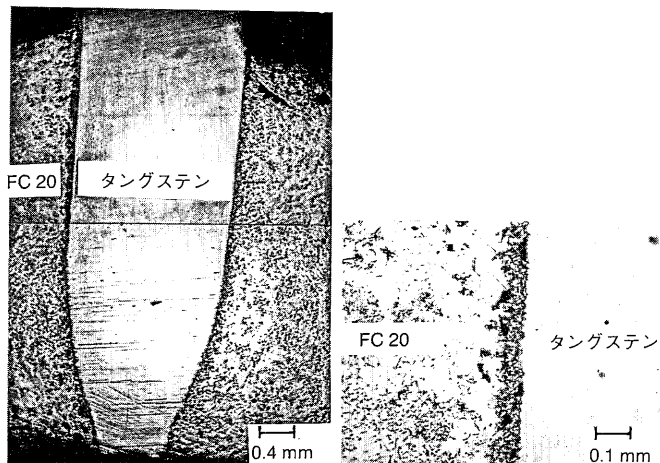


図 5 測定後の鑄鉄試片と電極線との接合状況

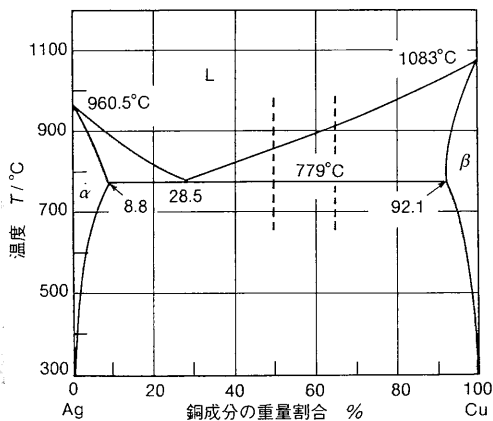


図 6 Ag—Cu 二元合金の平衡状態図

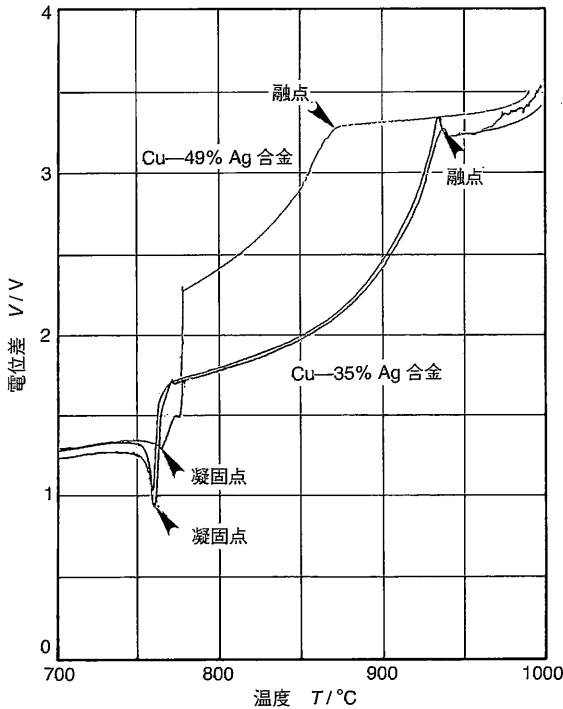


図7 Cu-Ag 二元合金の電位差 V と温度 T との関係

銅/銀の二元合金は、典型的な共晶系平衡状態を呈すが、この二元合金の中から、Cu-49% Ag 合金と Cu-35% Ag 合金の二種類について、図6に示す平衡状態図から求めた固相率と、本測定法から得られた無次元化電位差との関係について調査した。

図7はCu-49% Ag 合金、Cu-35% Ag 合金の電位差と温度の関係を示す。測定結果は、いずれの場合も、(1) 溶融状態から融点の間は温度の降下にともない電位差も漸減し、(2) 融点から共晶点の間は固相成分の晶出にともない電位差は急激に減少し、(3) 共晶開始から共晶終了の間では電位差は温度に関係なく一気に低下し、その後、(4) 電位差は多少増加するものの、温度の降下とともに漸減する傾向を示す。Cu-35% Ag 合金において、二本の曲線となっているのは、同一の試片で測定を繰り返した結果を示す。両測定値は良い一致を示し再現性のあることがわかる。

図8は図6の平衡状態図から求めた固相率と、図7の測定結果から次式を使い求めた無次元化電位差 \bar{V} との関係を示す。

$$\bar{V} = (V - V_S) / (V_L - V_S)$$

ただし、 V_S は凝固点における電位差、

V_L は融点における電位差

図中には、前報で検討した鉛/錫二元合金、アルミ/銅二

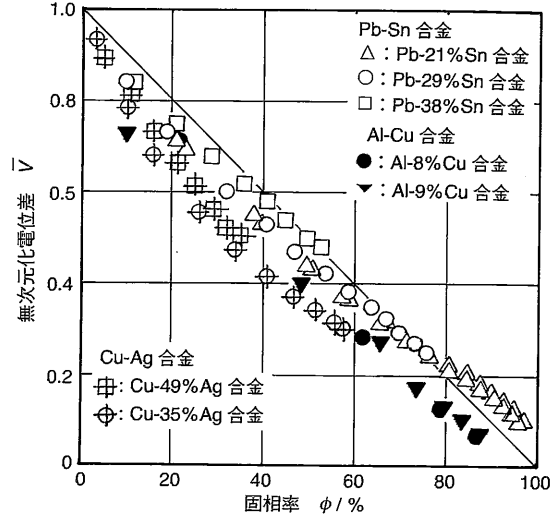


図8 無次元化電位差 \bar{V} と固相率 ϕ との関係

元合金の結果も同時に示す。図から、無次元化電位差 \bar{V} と固相率 ϕ (%) の関係は概略 $\bar{V} = -C_1\phi + 1.0$ (ただし $C_1 = 0.01$) の直線で近似できることがわかる。ただし、高融点金属になるほど、図に示された直線からずれてきているが、これは、高融点金属では試片の中心部と外周部とで均一な半溶融・半凝固状態が形成されにくくなり、試片の中心部と外周部とで固相率が若干異なってくるためであると推定される。以下の実用合金では、無次元化電位差 \bar{V} と固相率 ϕ とが上述の直線関係にあるものとし、固相率の推定を行っている。

(b) 実用銅合金の固相率の推定

実用(多元)銅合金として、銅/亜鉛を主成分とする、黄銅 C2700、快削黄銅 C3604、鍛造用黄銅 C3771、ネーバル黄銅 C4641、高力黄銅 C6782の5種類を取り上げ、電位差—温度の測定結果をもとに、固相率の推定を試みた。

図9は、各種黄銅試片の電位差と温度の関係を示す。図中に、融点と凝固点を示す。各材質につき、それぞれ2本の曲線があるが、これは、同一試片で、測定を繰り返した結果を示す。1回目の測定と2回目の測定とが必ずしも同一の測定値とならないのは、溶融を繰り返す過程で、黄銅中に含まれている亜鉛元素が蒸発し、合金の成分が若干異なったためであると思われる。

図10は、図9の測定結果を図8を用いて、固相率 ϕ と温度 T の関係に整理した結果を示す。また、図11は、一例としてC2700合金において、組織凍結法による内部組織と、組織観察から求めた温度と固相率の関係を示す。図11の結果を図10に書き入れ、本測定法から算出した固相率と、組織凍結法から求めた固相率とを比較し

研 究 速 報

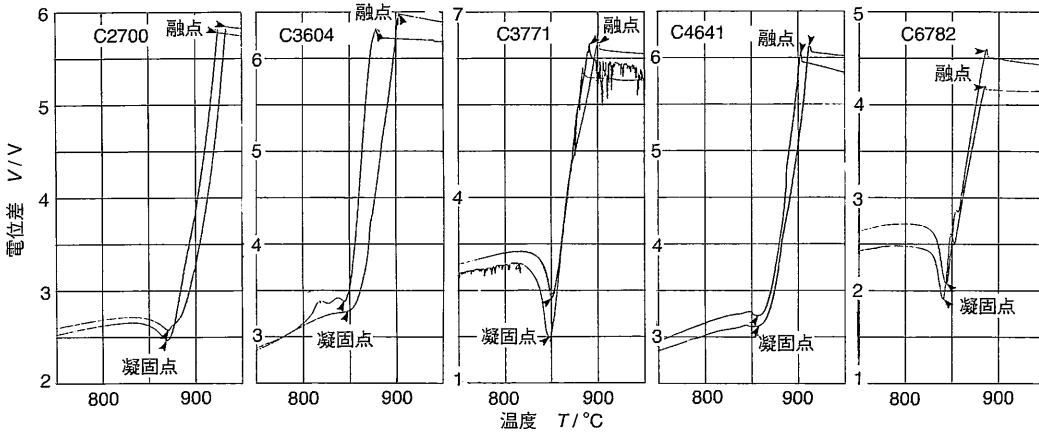


図9 各種黄銅試片の電位差 V と温度 T の関係

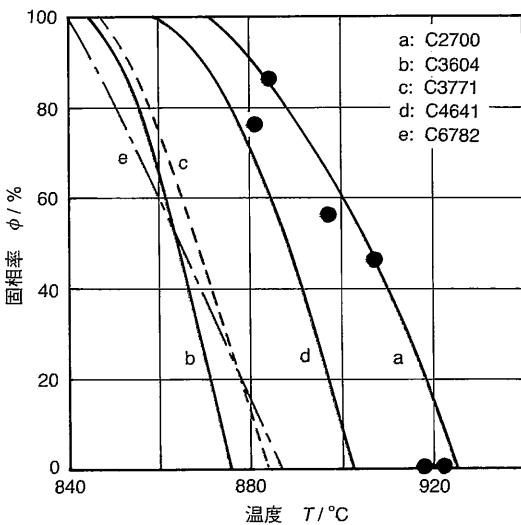


図10 各種黄銅試片の固相率 ϕ と温度 T の関係
 (●は C2700の組織結法から
 求めた固相率と温度の関係)

た場合、両者はおおむね良い一致を示していることがわかり、これから本測定法の妥当性が確認できる。

4.2 鉄合金の固相率の測定

表2に示す化学成分の鑄鉄、鑄鋼ならびに SUS304について同様の測定を試みた。

図12は共晶黒鉛鑄鉄 (E-C)、球状黒鉛鑄鉄 (D-4)、YCS3の電位差と温度の関係を示す。鑄鉄、鑄鋼の電位差—温度曲線は、アルミニウム合金あるいは銅合金の場合と比べ、凹凸が著しく、一様ではないが、これは凝固過程に析出する黒鉛などの影響であると思われる。

る。本測定法の基本原理は、液相成分の増加に比例して、電気的比抵抗も比例的に増大するとの予想に基づき、固相率を推定するものである。黒鉛などの析出物が電気的特性の変化をもたらす金属材料に本測定法を適用するには何等かの補正が必要である。

図13は測定後の試片の内部組織を示す。黒く見える箇所が凝固過程に析出したと思われる黒鉛である。

また、SUS304試片に関する測定を試みたが、電極に用いたタングステン線が測定途中に溶断した上に、セラミックサポートならびにセラミックセメントが溶融変形し、有効な測定ができなかった。約1500°C以上の高融点金属の固相率を本測定法により測定する場合には、電極材ならびに試片の固定支持方法について工夫改善する必要がある。

5. ま と め

前報の半田、アルミニウム合金に引き続き、銅合金、鉄合金などの高融点金属を対象を広げ、金属材料の電気的特性の変化を利用し、半溶融・半凝固状態下での固相率の推定を試みた。その結果、(1)提案した方法により黄銅などの銅合金についても固相率の測定が可能なこと、また、測定上、注意することとして、(2)固相と液相ができるだけ均一に分散した状態になるように努めること、(3)凝固過程に、電気的特性の変化をもたらす析出物等が大量に発生する場合にはその影響についての補正が必要なこと、などの知見が得られた。(1992年4月20日受理)

参 考 文 献

1) 木内 学・杉山澄雄：42回塑加連講論 (1991-9), 647.

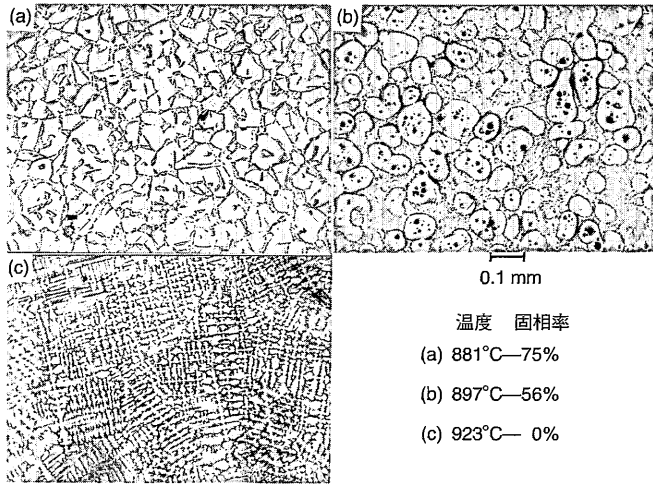


図11 組織凍結法による C2700合金の内部組織ならびに温度と固相率の関係

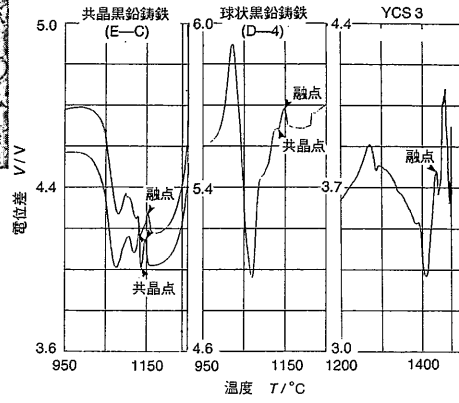


図12 鉄系試片の電位差 V と温度 T の関係

表 2 鉄系試片の化学成分 重量%

	C	Si	Mn	P	S	Mg	Cr
共晶黒鉛鑄鉄 (E-C)	3.35 3.70	2.85 3.35	0.20 0.60	0.25 ≡	0.08 ≡		
球状黒鉛鑄鉄 (D-4)	3.34 3.85	2.75 3.40	0.40 ≡	0.15 ≡	0.02 ≡	0.04 0.10	
YCS 3	1.04	0.45	0.94	0.026	0.002		0.46

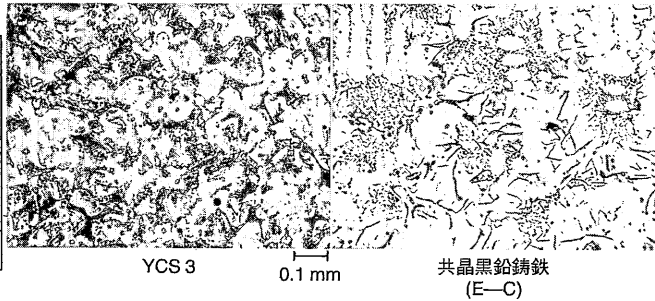


図13 測定後の試片の内部組織