

濡れと鋳物の二刀流

早稲田大学名誉教授 中江 秀雄

1. はじめに

私は1964年3月に早稲田大学理工学部金属工学科を卒業し、修士課程・博士課程を経て、鋳造で博士号を取得した。この時は第一次オイルショック発生の直前で、早く入社しないと採用できなくなると担当者に言われ、卒論・修論の指導を急遽取りやめ1971年1月に株式会社日立製作所(以下、日立)に入社し、機械研究所でプロの研究者として研究開発に従事した。

日立を選んだ一つの理由は、昔から「日立・小松・クボタ」が日本を代表する鋳物に端を発した企業と云われてきたことによる。機械研究所では、機械屋の中の金属屋として潤滑剤の如く働いた。

日立の研究所では、部長は在任中に2人の博士を作れとの義務(?)が科せられていた。しかし、既に博士号を取得していた筆者にはその必要が無かったことから、筆者は常に新しく発生した課題を担当させられた。いわば、救急救命医のような存在であった。

鋳造に始まって切削、粉末冶金、セラミックス、冷蔵コンプレッサー、減衰材料、溶接、拡散接合等々の研究に従事した⁽¹⁾。機械研究所では、溶解炉の炉修までも研究者が行うシステムであった。これらの経験は大学で大いに役立つことになった。

1983年4月に、早稲田大学理工学部に着任した。この時に与えられた講義科目は、状態図と凝固であった。鋳造関係の講義は大先生方が担当し、筆者の出る幕は全く無かったのである。しかし、研究テーマは別物であったが、資金と設備の貧弱さには苦勞させられた。筆者が日立出身ということ、企業から依頼研究がもらえるようになるのには5年ほど要した。資金が無ければ知恵を働かせて卒論・修論のテーマを考え出さなければならず、これもその後の大学生活で大いに役立った。

研究装置の入手に学生を連れて学内のゴミ捨て場ツアーに出かけ、実験装置で使えそうな物を物色しては修理し、研究室の設備を整えていった。因みに、電気炉はスーパーコンタからケラマックスまでの高温炉も全て自作した。

さて、問題は研究テーマである。大学に来て2年ほど、鋳造の他に何を主要テーマにすべきかを考え続けていた。日立の研究所に比べて人材と装置に劣る大学の研究環境で、成果を出し得るテーマは何かを、である。その時、鋳物や溶接・接合、金属基複合材料の基礎学問に濡れがあることに気

付き、濡れ研究の我が国の実情を調査した。幸いに、大学の同期生の故広瀬裕輔君が日新製鋼の研究所で濡れの研究に従事していることが分かり、研究装置を見せてもらった。これで、濡れの研究は大学の研究室でもできそうであるとの感覚を強くし、その後の主要テーマとした。これが二刀流の始まりであった。

私の研究手法は、課題を解決するための新しい実験方法の立案にあった。新しいテーマの立上げに際しては、それを解決するにはどのような実験をすべきかを考え続けた。本項では、新しい実験法の提案と試作の経緯を記述することにした。

2. 濡れと鋳物：研究開発は複眼志向で

(1) 濡れの一般論⁽²⁾

濡れとは何かを理化学辞典で引くと、「付着の項を見よ」とあることから、付着の一部として濡れが扱われていることが分かる。濡れとは『固体表面上で液体が気体を押しのけて、拡がる現象』と定義されている。即ち、固体(S)/気体(V)/液体(L)の3相共存状態での物性が濡れに該当する。濡れ性とは『固体表面上を液体が拡がるときの、その拡がり易さ』を示し、液体と固体のなす接触角 θ で表される(図1)。図中の各記号の意味は、次の通りである。

- $\gamma_{l/v}$; 液体と気体の界面エネルギー(液体の表面張力)
- $\gamma_{s/l}$; 固体と液体の界面エネルギー
- $\gamma_{s/v}$; 固体と気体の界面エネルギー(固体の表面エネルギー)

それ故、 $\gamma_{s/v}$ と $\gamma_{s/l}$ が等しければ、 $\gamma_{l/v}$ に関係無く接触角 θ は 90° になる。ここで、表面とは固体・或いは液体と気体との界面をいい、界面とは固体と液体、固体-1と固体-2、液体-1と液体-2の界面に用いる用語である⁽²⁾。

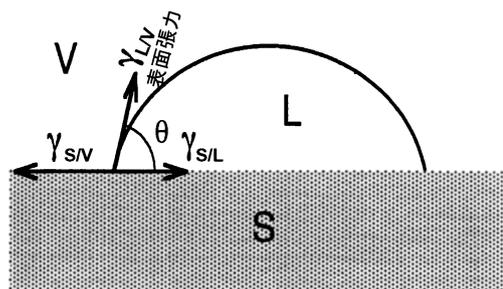


図1 固体上の液滴形状と各種界面エネルギーの釣り合い。

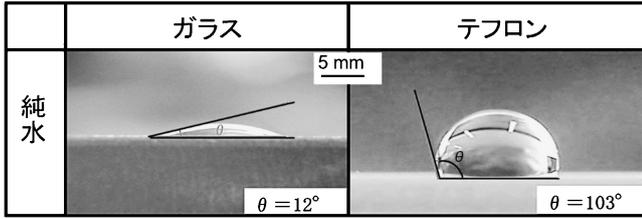


図2 ガラス板とテフロン板上の水滴の形状。

図2に、ガラス板とテフロン板上の水滴の形状を示す。これより、水/ガラス系の方が水/テフロン系よりも濡れ性が良いことが分かる。

(2) 濡れと鋳物

濡れと鋳物の何処に関連性があるのかから話を始める⁽²⁾⁽³⁾。砂型を用いて鋳物を造ることができるのは濡れのお陰である、と言っても読者にはピンとこないであろう。砂型の隙間からガスは逃がすが、溶湯が浸入し得ないのは濡れの為せる業である。砂型の原理は、図3に示す防水加工を施した茶漉しのように、空気を通すが水は通さないというものである。

白鳥が水に浮くのも濡れの為せる業で、白鳥の羽根のマクロ・ミクロモデルを図4に示す。羽根の繊維が水に濡れない($\theta > 90^\circ$)ことによる浮力で白鳥は水に浮いており、これもまた砂型の原理といえる。

砂型に話題を転じる。一般に、砂型にはシリカ(SiO_2)やMgOなどが用いられる。これら砂型材料と純鉄の濡れに対する酸素導入の影響を図5に示す⁽⁴⁾。Ar雰囲気下で純鉄を1600°Cで溶解し、150 s後に10%の酸素ガスを導入した。酸素の導入により、 θ の急激な低下が生じている。この現象が



図3 防水加工を施した茶漉しの中から水が漏れ出さない様子⁽³⁾。

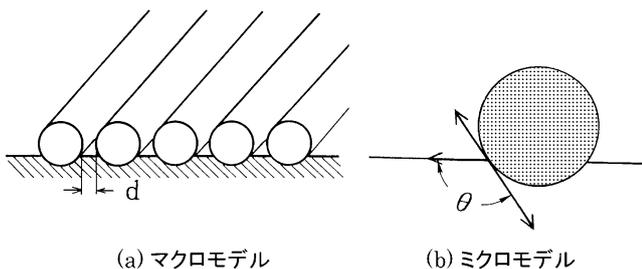


図4 白鳥の羽根と水のマクロ・ミクロモデル⁽³⁾。

焼付きの主原因で、筆者はこれを「化学的焼付き」と呼んでいる。この結果は、塩基性酸化物(例えばMgO)の方が酸性酸化物(同じく SiO_2)よりも焼付きが起こり難いという経験則とも一致する。

これだけでは説明が不十分なので、石英リングの中に粒径0.5 mm程度の SiO_2 粒子を充填した砂型モデルを作成した。この砂型モデル上で純鉄を溶解し、酸素ガスを導入することで、溶鉄が砂型に浸入する(焼付きが起こる)現象を確認している⁽⁴⁾。

(3) 金属基複合材料製造への展開

金属基複合材料製造に焼付き現象を応用した場合(溶浸法)について検討した。その中で、SiCプリフォームをアルミニウム溶湯に浸漬させ、その重量変化を計測することで、自発的溶浸過程を観察する実験法⁽⁵⁾⁽⁶⁾を考案した。アルミニウム溶湯の浸入に伴うプリフォームの重量変化を測定した結果を図6に示す。プリフォームの浸漬直後からガス気泡の発生・離脱が繰り返され、その頻度(ガスの放出速度)が低下した100 s付近で急激な重量増加が認められる。これが自発的溶浸である。

(4) Al-Si合金のSiの改良処理機構の解明

共晶合金($\alpha + \beta$)の凝固現象の解明に、濡れの考え方を応

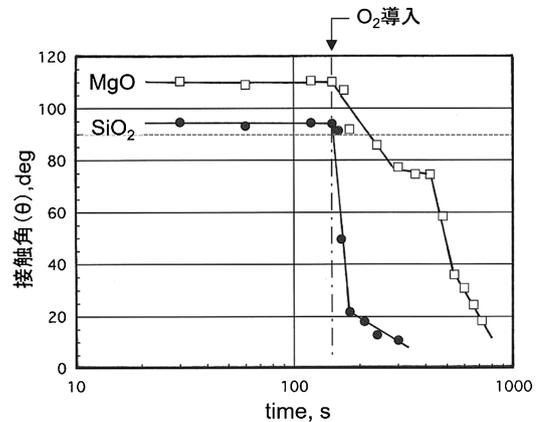


図5 溶鉄と砂型材料(SiO_2 , MgO)の接触角に対する酸素導入の影響⁽⁴⁾。

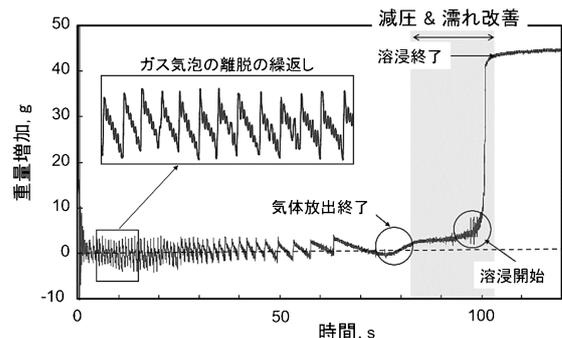


図6 SiCプリフォームへのAl溶湯の自発的溶浸過程⁽⁶⁾。

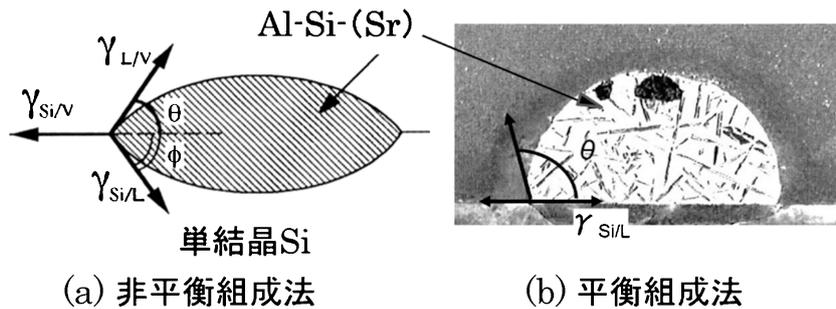


図7 熔融 Al-Si と単結晶 Si 面の界面エネルギーの測定法⁽⁷⁾.

用した. 固体-1(α -Al)と, 固体-2(Si), 液体(L)の3相が共存する点での界面エネルギーの釣り合いから, 凝固組織を読むことにした. 単結晶 Si 上に Al-Si-(Sr)液滴を滴下する際に, Si を Al 合金に溶解させる非平衡組成法と, Si 飽和した Al 合金を滴下させる平衡組成法である. 測定方法の一例を図7⁽⁷⁾に示す. 非平衡組成法で求めた $\gamma_{Si/V}$ を用いて, 平衡組成法で $\gamma_{Si/L}$ を求めた. これより, Si の単結晶面との $\gamma_{Si/L}$ は Sr 添加で約15%低下し, 面の異方性が縮小することを明らかにし, これが Si の改良処理の機構であると考えられるに至った.

Al-Si-Sr 合金の一方方向凝固実験では, Sr が極めて活性な元素で損耗が著しいので, 実験検証が難しい. したがって, これまでの一方方向凝固実験では, 凝固速度 R を 20~2000 mm/h に変化させた場合において, 全域で共晶 Si の微細化(modification)が生じると報告⁽⁸⁾されている. しかし, 実際の等軸晶の凝固速度 R は 2~10 mm/h 程度であり⁽⁹⁾, これらの実験条件では凝固速度が大き過ぎて, 等軸晶の改良処理現象は説明できない. そこで, 筆者らは図8に示す自己密閉法を考案し, 低速での一方方向凝固実験に成功している⁽¹⁰⁾.

自己密閉法とは, 一方方向凝固実験に用いる縦型の高純度アルミナ管内部に, 2 個の Al-Si-Sr (或いは Fe-C-Ce) 試料を高純度アルミナ板で仕切り, 上下 2 段に装入する手法である. 上部試料で大気から密閉し, 下部試料を保護させることができる. この手法により, 20 h 以上の長時間にわたる Al-Si-Sr 試料の一方方向凝固実験を可能にした. すなわち, 自己密閉法により 0.5~16 mm/h の凝固速度 R で Al-13%Si (-0.07%Sr) 合金の一方方向凝固実験を行うことができた. R

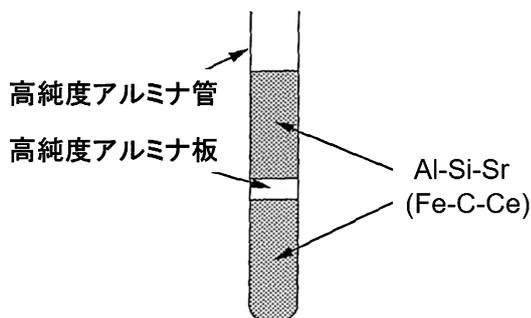


図8 自己密閉法⁽¹⁰⁾.

と Si の相間隔 λ で纏めた結果を図9に示す. これにより, 凝固速度 4 mm/h 以上で Sr は共晶 Si の微細化に働き, それ以下の速度では共晶 Si の粗大化に作用することを明かした.

これらの実験で得られた Al-Si-Sr 合金 3 試料の, 固液界面で Si 形状に凝固速度の影響が表れた組織を図10⁽¹¹⁾に示す. これらの試料は NaOH 水溶液で Al を腐食除去し, 共晶 Si の固液界面での形状を SEM により観察したものである. 図中の矢印は一方方向凝固した Si から焼入れ時に成長した Si への遷移点を示している.

共晶 Si の形態は凝固速度で大きく変化している. 全ての試料で液相部の Si は微細化しているのがわかる. すなわち, 0.5 mm/h の試料では凝固部の Si は板状で粗大, 4 mm/h では塊状, 16 mm/h では珊瑚状で, 焼入れ部の Si は全ての試

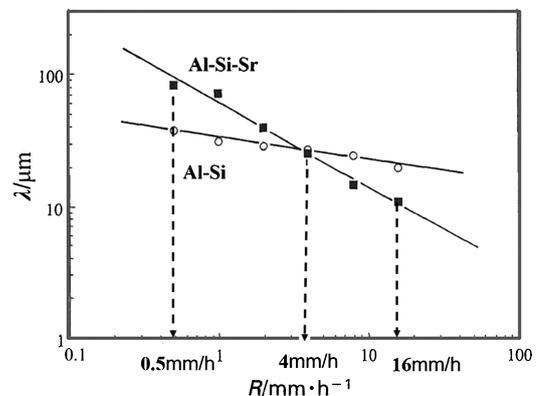


図9 自己密閉法による Al-Si 合金の一方方向実験結果⁽¹⁰⁾.

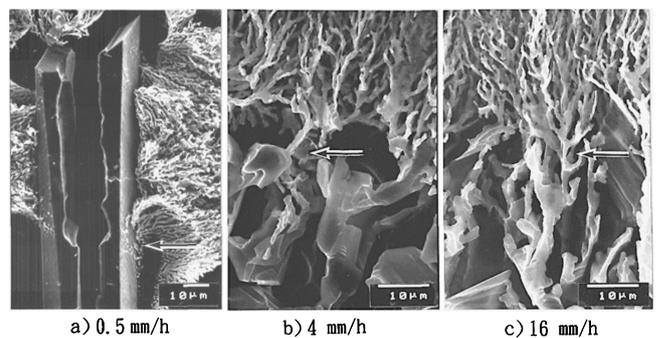
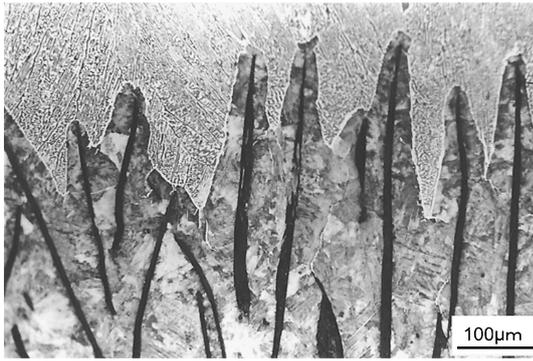
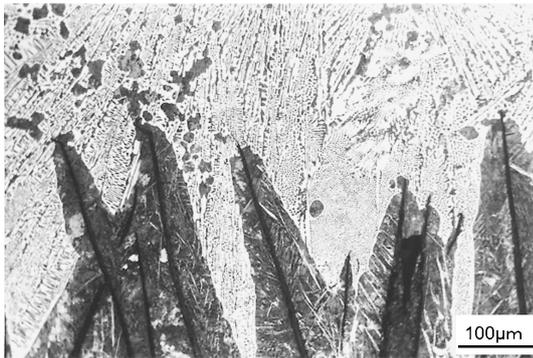


図10 Al-Si-Sr 合金の Si 形状に及ぼす凝固速度の影響が表れた組織⁽¹¹⁾.



(a) 球状黒鉛鑄鉄 (0.2% Ce)



(b) 片状黒鉛鑄鉄 (0.006% S)

図11 2 mm/h で一方向凝固させた球状及び片状黒鉛鑄鉄の固液界面の形態⁽¹²⁾.

料で改良処理が生じていることがわかる。0.5 mm/h の試料では、凝固部は粗大 Si で、焼入れ部では微細な改良された Si であり、この結果は図9 と一致する。

(5) 球状黒鉛鑄鉄への展開

鑄鉄の今世紀最大の発明に球状黒鉛鑄鉄がある。これは、鑄鉄の強度を鋼並みに引き上げた大発明であった。そこで、片状黒鉛鑄鉄と球状黒鉛鑄鉄の一方凝固(2 mm/h)時に、焼入れした固液界面形状(上部が液相部)を図11に示す⁽¹²⁾。これより、球状黒鉛鑄鉄では黒鉛先端がオーステナイトに取り囲まれているが、片状黒鉛鑄鉄では黒鉛先端は液相中に突き出ていることが分かる。勿論、一方凝固は連続成長であり、球状黒鉛は晶出できない。詳細は省くが、球状黒鉛は液相から直接晶出し、共晶凝固時にはその周囲は γ -Fe 相に囲まれ、 γ -Fe 相を通しての C 原子の拡散で成長することが知られている。

このような形態変化が生じるメカニズムは、界面エネルギー(濡れの応用)の観点から図12の様に説明付けられる⁽¹³⁾。 $\gamma_{G/L}$ が大きくなると、これを含む全エネルギーを最小にするため、G/L 界面積を小さくし、遂には G/L 界面が無くなる。球状黒鉛鑄鉄の連続成長の様子を図11(a)に示したが、球状黒鉛は生成せず、黒鉛先端は完全に γ -Fe に覆われている。これは、球状黒鉛がオーステナイトに囲まれて成長する機構に類似している。

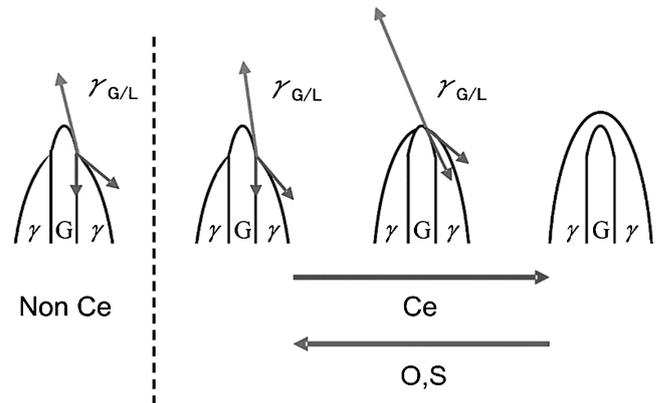
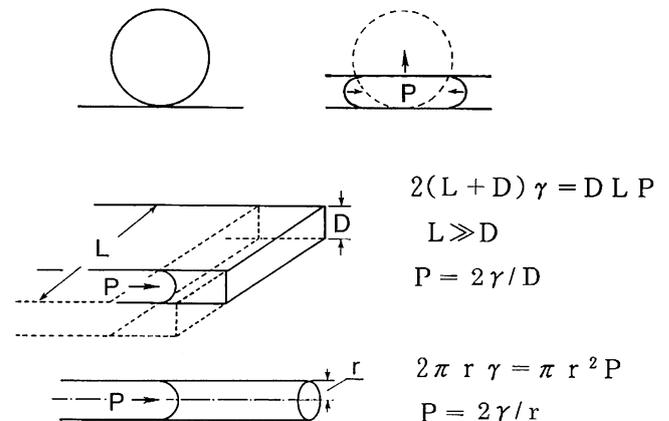


図12 鑄鉄の固液界面組織に及ぼす界面エネルギーの影響⁽¹³⁾.



$$P = 0.2 \text{ atm (300mm Fe)}$$

$$\gamma_{Fe} = 1800 \text{ mN/m}$$

$$\rightarrow r = 0.1 \text{ mm}$$

図13 湯流れ先端の抗力 P に対する濡れの影響。

(6) 湯流れ

機械分野での流れは主に、管壁との相互作用で論じられる。鑄造での湯流れは、如何にしては鑄型内の空間を溶湯で満たすかで論じられてきた。しかし先に述べたように、砂型の隙間に溶湯は浸入できない。湯流れ先端に濡れ(表面張力)による抗力 P が発生するので、どの程度の細管や薄板まで溶湯が浸入できるかを図13で検討する。

例えば、溶鉄の表面張力を 1800 N/m、鑄型の高さ(静圧)を 300 mm とすると、溶鉄が浸入できる隙間の半径 r は $P = 2\gamma/r$ の関係より 0.1 mm になる。したがって、これより細かい砂を用いれば、鑄型内に溶湯は浸入しないが、ガスは通過できる。これが砂型で鑄物ができる原理である。

水泳選手が濡れない水着を着用することで速く泳げるならば、この原理を鑄造の湯流れに適用できないか、との発想からの研究にも着手した。しかし、濡れないと図13での湯流れ先端の抵抗 P が増大し、鑄型と溶湯間の(濡れで)界面での滑り効果を P が相殺してしまうため、この研究はうまくゆかなかった。

