入 門 講 座

鋼の凝固入門－4

凝固現象の基礎と数理IV ミクロ・マクロ偏析

Fundamentals and Theories of Solidification Phenomena IV: Micro- and Macro Segregation

及川勝成
Katsunari Oikawa
東北大学
大学院工学研究科

1 はじめに

鋳造凝固で製造する多くの工業用金属材料では、初晶がデンドライトを形成しながら凝固する。その凝固過程において、図1 (a) の状態図に示すように固／液2相領域において溶質の分配が生じる。その結果、図1 (b) に示すようにデンドライト樹枝間に溶質の濃化が生じる。このようなデンドライト樹枝間の偏析は、ミクロ偏析と呼ばれ、一般的な鋳造プロセスでは避けられない現象である。

また、凝固中のインゴット内部には、温度差、濃度差、圧力差などが原因で、熱対流、溶質対流、凝固収縮流などの流動が生じる。このような流れは、デンドライト樹枝間に生じたミクロ偏析をインゴット全体に輸送し、その結果、マクロスケールで部分的に溶質が濃化したり、反対に溶質が減少した部分が生じる。このような、マクロ的な組成不均一性はマクロ偏析と呼ばれる。

マクロ偏析は、凝固後の溶体化などで均質化することが困難なため、鋳造凝固過程で抑制する必要がある。そのためには、ミクロ、マクロ偏析の生成素過程を深く理解することが重要である。本稿では、ミクロ偏析、固／液2相領域の流動で重要となる透過率およびマクロ偏析に関する基本的な解析モデルについて紹介する。

2 ミクロ偏析

最近では、Phase Field法などの手法で、デンドライト形状と周辺のミクロ偏析挙動を数値シミュレーションすることが可能となっている。しかし、古典的な解析手法は、数式がシンプルでミクロ偏析を理解するのに役立つだけでなく、十分な精度もある。ここでは、典型的なミクロ偏析モデルについて紹介する。

2.1 平衡凝固

固相、液相内で拡散が十分にすすみ、全体で熱力学的平衡が成立している場合、図2 (a) のように固相、液相中での溶質濃度は一様となり、溶質の分配は平衡状態図に従う。固相組成と液相組成の比$C_S/C_L = k_0$は平衡分配係数と呼ばれる。ここで、C_0は初期組成、C_S、C_Lは固相、液相の組成、f_sは固相率、k_0は平衡分配係数である。図2 (a) に示した物質収支から、固相組成と固相率の関係は次式で与えられる。

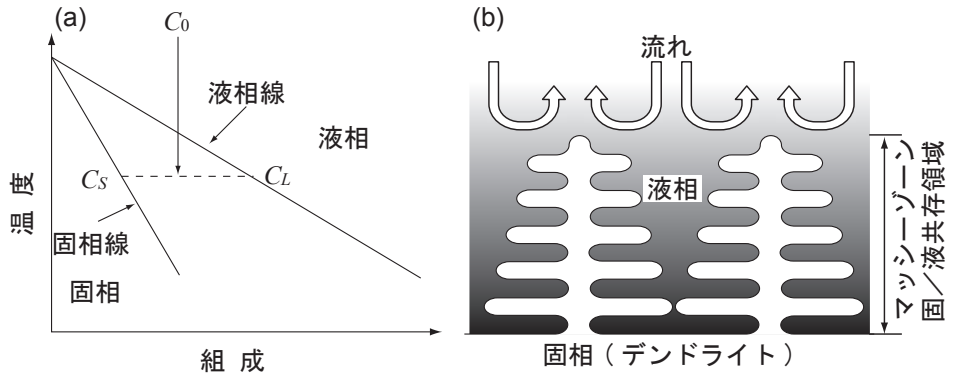

図1 (a) 固相／液相平衡状態図の模式図 (b) デンドライト樹枝間ミクロ偏析の模式図

$$f_S\left(C_0-C_S\right)=\left(1-f_S\right)\left(C_L-C_0\right) \quad \cdots\cdots (1)$$

$$C_S=\frac{k_0C_0}{1+\left(k_0-1\right)f_S} \quad \cdots\cdots (2)$$

この式は、いわゆる天秤の法則である。しかし、凝固過程は非平衡状態であるため、平衡状態で議論できることは少ない。Fe中では、固相内でも拡散が早い侵入型元素であるH、C、Nなどが、このモデルに近い挙動で凝固することが知られている。

2.2 液相内完全混合、固相内無拡散

冷却速度が速い場合、固相内では置換型元素の拡散が無視できるため、凝固時に界面から溶質が全て液相に排出される。一方、液相内では溶質が完全混合されるため組成を均一とし、界面では局所平衡が成立していると仮定する。図2 (b) で示した界面における物質収支から次式が与えられる。

$$\left(C_L-kC_L\right)df_S=\left(1-f_S\right)dC_L \quad \cdots\cdots (3)$$

(3) 式を$f_S=0$、$C_S=k_0C_0$の条件で積分することで、固相内の溶質分布と固相率の関係が次式で与えられる。

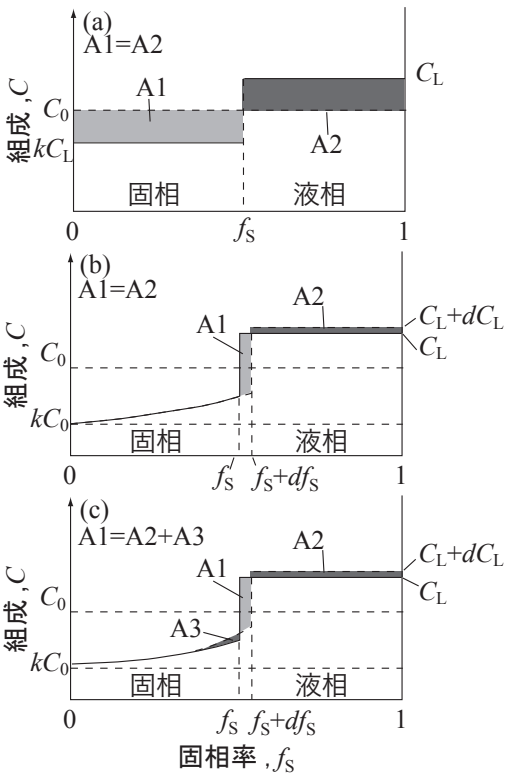

図2 ミクロ偏析モデルの模式図 (a) 平衡凝固、(b) 液相内完全混合、固相内無拡散、(c) 液相内完全混合、固相内拡散考慮

$$C_S=k_0C_0\left(1-f_S\right)^{k_0-1} \quad \cdots\cdots (4)$$

この式は、Scheilの式[1]、またはPfannの式[2]として知られている。冷却速度が早く、また、置換型元素のように固相内拡散が遅い場合、このモデルに近い挙動で凝固することが知られている。

2.3 固相内拡散の影響

冷却速度が早くない場合、固相内でも置換型元素の拡散が生じ、晶出挙動への影響が無視できなくなる。液相内の組成を均一とし、界面では局所平衡が成立していると仮定すると、図2 (c) に示した界面における物質収支から次式が得られる。

$$\left(C_L-C_S\right)df_S=\left(1-f_S\right)dC_L+D_S\left(\frac{dC_S}{dx}\right)\frac{1}{L}dt \quad \cdots\cdots (5)$$

ここで、D_S：固相内拡散係数、L：代表長さ（一般的には一次アームスペースの1/2)、x：界面までの距離、t：時間である。界面の成長速度が$t^{1/2}$に比例する場合、$x/L=f_S=\sqrt{t/t_f}$、$dx/dt=L/2\sqrt{t\,t_f}=L/(2t_ff_S)$となり、固相内の溶質分布と固相率の関係が次式で与えられる。

$$C_S=k_0C_0\left[1-\left(1-2\alpha k_0\right)f_S\right]^{\frac{k_0-1}{1-2\alpha k_0}} \quad \cdots\cdots (6)$$

ここで、$\alpha=D_S t_f/L^2$、t_f：部分凝固時間である。この式は、Brody-Flemingsの式[3]として知られている。$\alpha=0.5$の時、(2) 式となり、$\alpha=0$の時、(4) 式となる。この式は、αが大きい場合、固相線以上の温度で凝固が完了するという矛盾をもつため、ClyneとKurz[4]は次式のΩを用いて解析することを提案している。

$$\Omega=\alpha\left\{1-\exp\left(-\frac{1}{\alpha}\right)\right\}-\frac{1}{2}\exp\left(-\frac{1}{2\alpha}\right) \quad \cdots\cdots (7)$$

すなわち

$$C_S=k_0C_0\left[1-\left(1-2\Omega k_0\right)f_S\right]^{\frac{k_0-1}{1-2\Omega k_0}} \quad \cdots\cdots (8)$$

この式はClyne-Kurzの式として知られている。$\Omega=0$の時、(2) 式となり、$\Omega=\infty$の時、(4) 式となる。Ohnaka[5]は、デンドライト形態を規定し、固相内拡散を考慮し、凝固が平方根則で進行することを仮定して、次式を導出している。

$$C_S = k_0 C_0 \left[1 - \left(1 - \frac{\lambda k_0}{1+\lambda} \right) f_S \right]^{\frac{k_0 - 1}{1 - \frac{\lambda k_0}{1+\lambda}}} \quad \cdots\cdots (9)$$

ただし、$\lambda = 2\alpha$（板状デンドライト）、$\lambda = 4\alpha$（柱状デンドライト）である。

図3は、$k_0 = 0.15$、$C_0 = 0.1$mass%、$D_S = 2.6 \cdot 10^{-11}$m^2/s、2L＝200μm、t_f＝100sとして、固相率と液相組成の関係を(2)、(4)、(6)、(8)、(9) 式を用いて計算した結果である。ここで$\alpha = 0.26$、$\Omega = 0.181$となる。固相中の拡散を考慮しない場合、(4) 式 (Scheilの式) では、固相率が1に近づくと、液相の組成は発散する。固相内拡散を考慮した (6)、(8)、(9) 式は、平衡計算とScheilの式の中間となり、結果はα、Ωの値に依存する。

上述の関係式は、分配係数が一定を仮定した解析解である。しかし、ステンレス鋼やNi基超合金などのような高合金では、分配係数の温度、組成依存性が大きく、凝固中の分配係数変化が無視できないため、解析解で取扱うことが困難である。最近では、CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) 法のソフトウェアも発達し、数値的逐次計算により、多元系におけるScheilの条件 (液相完全混合、固相無拡散) での偏析挙動を求めることができる[6]。その基礎式は次式で与えられる。

$$^{L}x_i^{k+1}\left(1 - k_{0,i}^{k+1}\right)\Delta f_S^{k+1} = \Delta\, ^{L}x_i^{k+1}\left(1 - f_S^{k}\right) \quad \cdots\cdots (10)$$

ここで、i：合金元素、$k_{0,i}^{k+1}$：$k+1$ステップでの分配係数、f_S^k：kステップの時の固相率、Δf_S^{k+1}：$k+1$ステップで増加する固相率、$^{L}x_i^{k+1}$：$k+1$ステップでの液相組成、$\Delta\, ^{L}x_i^{k+1} = {}^{L}x_i^{k+1} - {}^{L}x_i^{k}$：$k$ステップと$k+1$ステップの液相濃度差である。この逐次計算を初期組成の液相線温度から、十分に小さい温度間隔でくり返し計算することで凝固パスが得られる。(10) 式の分配係数を一定とすると (3) 式と一致する。

また、(10) 式では固相中拡散が考慮されていない。通常の平衡計算では、拡散係数を考慮することは困難であるが、鉄鋼材料中では、H、C、N等の侵入型元素は十分に拡散が早いため、以下の仮定に基づいた部分平衡 (Partial equilibrium) モデルを考えることができる[7]。(1) 液相内完全混合、(2) 固相内では、置換型元素は$D_S \to 0$、侵入型元素は$D_S \to \infty$、(3) その結果、侵入型元素は、液相、固相の各部分で化学ポテンシャルが等しくなるように分配する。すなわち、侵入型元素の組成は次式で拘束される。

$$^{p}\mu_j^S \Big|_{^{p}u_i^S} = {}^{k}\mu_j^L \Big|_{^{k}u_i^L} \quad \cdots\cdots (11)$$

ここで、i：置換型元素、j：侵入型元素、k：計算ステップ、p：kステップまでにできた各ステップ ($1 \le p \le k$)、μ_j^S, μ_j^L：固相、液相中の侵入型元素の化学ポテンシャルである。(11) 式と質量保存則から、各ステップにおける侵入型元素の組成が決定される。このモデルは、(7) 式 (Clyne-Kurzの式) 中で、置換型元素が$\Omega \to 0$、侵入型元素が$\Omega \to 0.5$を意味しており、侵入型元素の固体内拡散を熱力学的に考慮したミクロ偏析モデルとして有用であることが示されている。多元系で固相内の置換型元素の拡散が無視できない場合、Phase Field法も有用であるが、界面における局所平衡を仮定し、多元系における拡散係数と熱力学量を正確に考慮した一次元の拡散方程式を数値的に解くことでも十分な精度が得られる。また、高性能な計算機も必要としない。市販されているDICTRA[8] 等を利用することもできる。

図4は、Fe-1mass%C-5mass%Cr合金の凝固時の液相中クロム組成の変化を平衡条件、Scheilモデル、部分平衡モデ

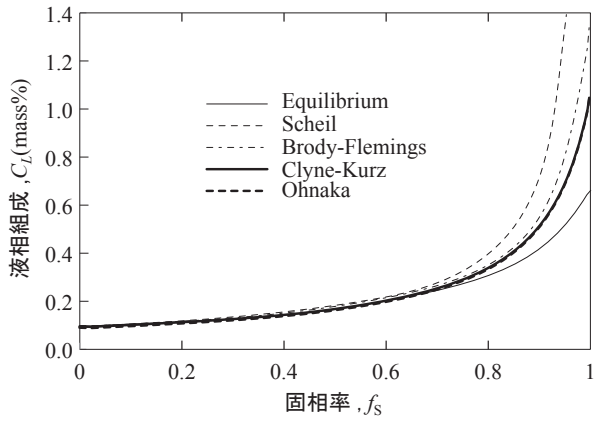

図3　各種モデルで計算した固相率と液相組成の関係

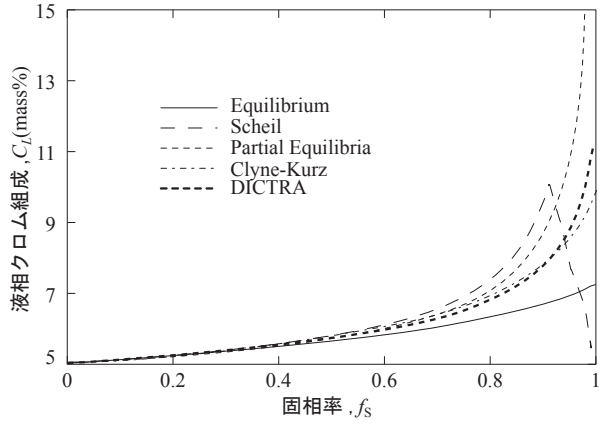

図4　Fe-5mass%Cr-1mass%C鋼の凝固パスの各種モデルによる計算

ル、一次元拡散方程式で計算した結果である。計算には、Thermo-Calc[9] とDICTRAを用い、データベースはSSOL4、MOB2を用いている。DICTRAによる計算時の冷却速度は0.167K/s、樹枝間距離は100μmとした。また、(8) 式による計算結果も同時に示している。ここで、k_0＝0.782、D_S＝1・10^{-13}m^2/s、2L＝100μm、t_f＝800sとした。通常のScheilモデルでは、Cの偏析が大きくなるため、凝固末期に炭化物が析出する共晶反応が生じ、液相中のCr濃度は著しく低くなる。一方、部分平衡モデル、Clyne-Kurzの式、DICTRAによる計算は、平衡条件とScheilモデルの中間にくる。部分平衡モデルはDICTRAの計算結果より少し上にくる。この結果は、この条件ではΩ＝0.032であり、固相内での置換型元素の拡散が無視できないことを示唆している。

これらの計算は、ミクロ領域内の平均組成が変化しないことを仮定している。現実には、インゴット内の流れがミクロ領域内の溶質濃度に影響し、ミクロ偏析も影響されると考えられる。

3 透過率

図1 (b) に示したようにデンドライト樹枝間ミクロ偏析とマクロ偏析をつなぐのは流動であり、特に、固／液共存領域内での流動が重要となる。固／液共存領域内での流動には、多孔質媒体内での圧力損失を考慮しなければならない。圧力損失が非常に大きい場合は、バルク液相から固／液共存領域内に流れが入りこめず、マクロ偏析は生じない。一方、圧力損失が無い場合は、バルク液相からの流れが十分に入りこめるため、平滑界面におけるマクロ偏析と同じような偏析挙動になると考えられる。圧力損失は、一般にはダルシー則（流速は、圧力損失に比例し、流体粘度に反比例する）に基づく次式で近似される。

$$\vec{u} = -\frac{K}{f_L \mu}\nabla P \quad \cdots\cdots (12)$$

ここで、$\vec{u}$：流速、K；透過率、f_L：液相率、μ：粘性係数、P：圧力である。透過率は、多孔質媒体内の流路と関連するパラメータで、デンドライト組織形状と密接に関連する。

デンドライト組織に関する透過率は、低融点合金や有機物などで実験的な測定が行われ、1次デンドライトの成長方向に対して、平行な方向と垂直な方向で透過率の異方性も確認されている。透過率は1次デンドライトアーム間隔、2次デンドライトアーム間隔および液相率との関連でまとめられることが多く、Murakamiら[10,11] は、有機物であるBorneol-Paraffinを用いて求めた透過率の値を重回帰分析して次式を提案している。

$$K_P = 6.2\cdot10^{-13}\lambda_1^{2.2}\lambda_2^{-1.7}f_L^{3.2} \quad (0.19 \le f_L \le 0.61) \quad \cdots\cdots (13)$$

$$K_N = 8.8\cdot10^{-19}\lambda_1^{1.3}\lambda_2^{2.4}f_L^{3.2} \quad (0.19 \le f_L \le 0.61) \quad \cdots\cdots (14)$$

ここで、K_P, K_N：1次アームの成長方向に平行および垂直な流れに対する透過率。λ_1, λ_2：1次、2次デンドライトアーム間隔である。Poirier[12] は、より多くの実験データの重回帰分析から次式を提案している。

$$K_P = 5.86\cdot10^{-16}\lambda_1^{2.18}\lambda_2^{-0.282}f_L^{1.98} \quad \cdots\cdots (15)$$

$$K_N = 9.66\cdot10^{-18}\lambda_1^{0.699}\lambda_2^{2.73}f_L^{3.34} \quad \cdots\cdots (16)$$

これらの式は、実験点を単純なべき乗で重回帰分析した結果であり、液相率が実験の範囲内である0.2 ～ 0.6程度では良く一致する。しかし、理論に基づいた数式展開ではないため、液相率がより高いところ、および低いところへの外挿が適切な値を与えるわけではない。

PoirierとHeinrich[13,14] は、液相率が低い領域は実験データに基づいた解析を行い、液相率が高い領域は数値シミュレーションで得られた結果に基づいて解析を行い、次式を提案している。

$$\begin{aligned} K_P &= 3.75\cdot10^{-4}f_L^2\lambda_1^2 && (f_L \le 0.65)\\ &= 2.05\cdot10^{-7}\left(\frac{f_L}{1-f_L}\right)^{10.739}\lambda_1^2 && (0.65 \le f_L \le 0.75)\\ &= 0.074\left[\ln(1-f_L)^{-1} - 1.49 + 2(1-f_L)\right.\\ &\quad \left. - 0.5(1-f_L)^2\right]\lambda_1^2 && (0.75 \le f_L \le 1) \end{aligned} \quad \cdots\cdots (17)$$

$$\begin{aligned} K_N &= 1.09\cdot10^{-3}f_L^{3.32}\lambda_1^2 && (f_L \le 0.65)\\ &= 4.04\cdot10^{-6}\left(\frac{f_L}{1-f_L}\right)^{6.7336}\lambda_1^2 && (0.65 \le f_L \le 0.75)\\ &= \left[-6.49\cdot10^{-2} + 5.43\cdot10^{-2}\left(\frac{f_L}{1-f_L}\right)^{0.25}\right]\lambda_1^2 && (0.75 \le f_L \le 1) \end{aligned} \quad \cdots\cdots (18)$$

この式は、広い液相率の範囲で透過率を予測することを可能とするが、各液相率領域が不自然に接続されている。最近、

Natsumeら[15]が、Kozeny-Carmanの式を改良し、数値シミュレーション結果と実験データを用いて解析し、次式を提案している。

$$K_P = 0.0194\left[\frac{\lambda_2}{1+(\lambda_2/\lambda_1)}\right]^2\frac{f_L^3}{(1-f_L)^2} \quad \cdots\cdots (19)$$

$$K_N = 0.0097\left[\frac{\lambda_2}{1+(\lambda_2/\lambda_1)+2(\lambda_2/\lambda_1)^2}\right]^2\frac{f_L^3}{(1-f_L)^2} \quad \cdots\cdots (20)$$

透過率のモデルで用いられるKozeny-Carmanの基礎式は、多孔質体の複雑な流路を単一流路で表現した近似式であり、次式で与えられる。

$$K = \frac{1}{kS_V^2}\frac{f_L^3}{(1-f_L)^2} \quad \cdots\cdots (21)$$

ここで、k：屈折度、S_V：固体の比表面積である。これらが多孔質体の流路形状を示すパラメータとなる。球状粒子と楕円流路を仮定した狭義のKozeny-Carmanの式は次式で与えられる。

$$K = \frac{D^2}{180}\frac{f_L^3}{(1-f_L)^2} \quad \cdots\cdots (22)$$

同様に球状粒子と円管流路を仮定した近似式はBlake-Kozenyの式と呼ばれ次式で与えられる。

$$K = \frac{D^2}{150}\frac{f_L^3}{(1-f_L)^2} \quad \cdots\cdots (23)$$

ここで、D：平均粒子径である。

図5は、Dを1次デンドライトアーム間隔とした時のKozeny-Carmanの式と実験および数値シミュレーションによる透過率を比較している。Kozeny-Carmanの式は、実験値とのずれが大きいことがわかる。透過率の異方性はせいぜい数倍であり、流れに関する数値シミュレーションによる解析結果に大きな影響を与えないことから、Schneiderらは、データの異方性を無視してKozeny-Carmanタイプの式で重回帰分析を行い、次式を提案している[16]。

$$K = 6\cdot10^{-4}\lambda_1^2\frac{f_L^3}{(1-f_L)^2} \quad \cdots\cdots (24)$$

この式は、図5に示すように実験データ[10–12,17–20]とだいたい一致し、また、流動解析によるマクロ偏析挙動も十分に再現できることが示されている。

4 マクロ偏析

4.1 典型的なマクロ偏析の分類

マクロ偏析は、組成、分布、形状等により分類される。まず、溶質の濃淡により、(a) 正偏析：平均組成より溶質濃度が濃い部分、(b) 負偏析：平均組成より溶質濃度が薄い部分に分類される。また、分布により (c) 正常偏析：一般に分配係数が1より小さく、外周部から凝固が始まる場合、後半に凝固する中心部に溶質が濃化するパターン。(d) 逆偏析：(c) とは逆に凝固の始まるのが早い外周部に溶質が濃化するパターンに分類される。更に、形状による典型的な分類を図6に示した。図6 (a) は、キルド鋼などの一般的な鋼塊にみられる典型的なマクロ偏析の模式図である。まず、底部の等軸晶領域に負偏析部がみられ、底部負偏析と呼ばれる。一般的には、沈降晶などが原因と言われている。また、その上部の等軸晶領域には、V字状に正偏析が現れ、V偏析と呼ばれる。中層部には、Vを逆さまにした形状の正偏析が現れ、逆VあるいはA偏析とよばれる。図6 (b) は、連続鋳造鋳片でみられる偏析の模式図を示している。中心部には、C、P、Sなどが正偏析した部分が線状あるいはバンド状に現れ、中心偏析と呼ばれる。この中心偏析の側面には、図7に模式的に示した溶質分布図のように負偏析が現れることがある。また、主に中心近傍の等軸晶部にV字状に正偏析が現れ、これもV偏析と呼ばれる。この他に、中心偏析軽減を目的に、等軸晶を増加させるために電磁撹拌が負荷されると、固／液共存領域への強制撹拌の影響でホワイトバンドと呼ばれる負偏析帯が

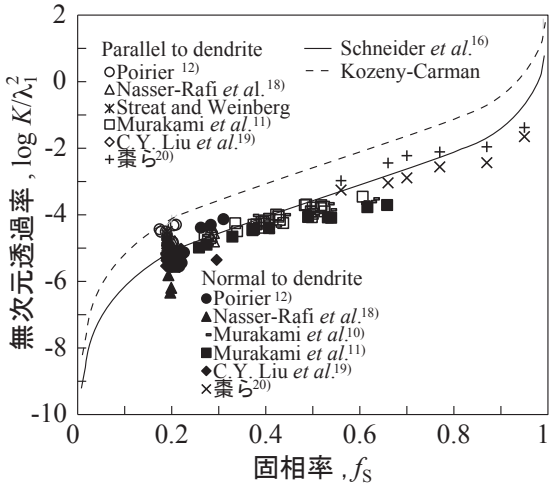

図5　無次元透過率と固相率の関係

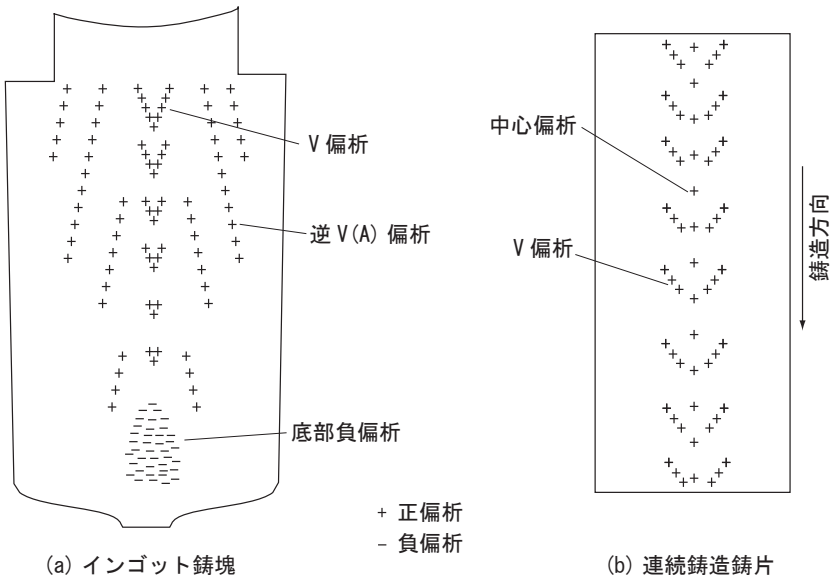

図6　典型的なマクロ偏析の形態　(a) インゴット鋳塊、(b) 連続鋳造鋳片

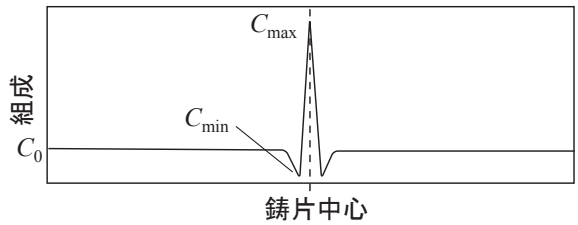

図7　中心偏析部の組成分布の模式図

形成する。更に、中心部の凝固収縮に見合う量を圧下で補償する軽圧下が行われるが、不適切な量の軽圧下を行うと、逆V偏析が生じる。これらマクロ偏析は、材料の様々な特性に影響するとともに、圧延や鍛造の際の割れの原因にもなることから、その形成メカニズムの解明のために多くの実験研究が行われている。しかし、マクロ偏析の形成メカニズムは複雑で種々の説が提案されており、また、合金種や製造法などにより、その形成メカニズムも変化することから、本稿ではその詳細は述べない。

4.2　マクロ偏析のモデリング

平滑界面の凝固を考え、固相内無拡散、液相内溶質拡散による混合を仮定した場合のマクロ偏析は次式で与えられる[21]。

$$C_S = k_E C_0 \left(1 - f_S\right)^{k_E - 1} \quad \cdots\cdots (25)$$

$$k_E = k_0 / \left[k_0 + \left(1 - k_0\right)\exp\left(-R\delta / D_L\right)\right] \quad \cdots\cdots (26)$$

ここで、k_E：有効分配係数、k_0：平衡分配係数、R：凝固速度、D_L：液相中溶質拡散係数である。Scheilの式の平衡分配係数が、有効分配係数に置き換えられた式となっている。(26) 式はBurtonの式と呼ばれる。これらの式は、Siなどの単結晶育成プロセスや帯溶融精製プロセスでのマクロ偏析の解析に用いられる。k_Eを実験的なプロセスパラメータと考えて、デンドライト凝固にも適応する場合もあるが、このモデルではインゴット内での緩やかな正常偏析の変化が再現されるだけで、逆偏析、V、逆V偏析等を予測できない。また、流れは直接には考慮されていない。

鋳塊内に生じるマクロ偏析は、ミクロ偏析と流動の相互作用により生じる。特に、固／液共存領域液相の流動が重要となる。FlemingsとNero[22]は、固相内における拡散を無視し、固／液共存領域の流れのみと仮定することで (27) 式に示した、液相濃度場と液相率の関係式を導いている。

$$\frac{\partial f_L}{\partial C_L} = -\left(\frac{1-\beta}{1-k_0}\right)\left[1 + \frac{\vec{v}\cdot\nabla T}{\left(\partial T/\partial t\right)}\right]\frac{f_L}{C_L} \quad \cdots\cdots (27)$$

ここで、$\beta = (\rho_S - \rho_L) / \rho_S$：凝固収縮率である。

この式は、マクロ偏析に関して多くの示唆を与えた。例えば、$\beta = 0$として検討する。$\vec{v} = 0$あるいは、温度勾配に垂直な向きに流動がある場合、$\vec{v}\cdot\nabla T = 0$となる。従って (27) 式は (3) 式と一致する。また、冷却速度$\partial T/\partial t$は、一般の凝固過程では負であることから、温度勾配にさかのぼって温度の高い方向へ流動が生じる場合、$\vec{v}\cdot\nabla T/\left(\partial T/\partial t\right)$が−1より小さくなることがあり、(27) 式の右辺が正の値となり、冷却にともない液相率が増す部分が生じることを示唆してい

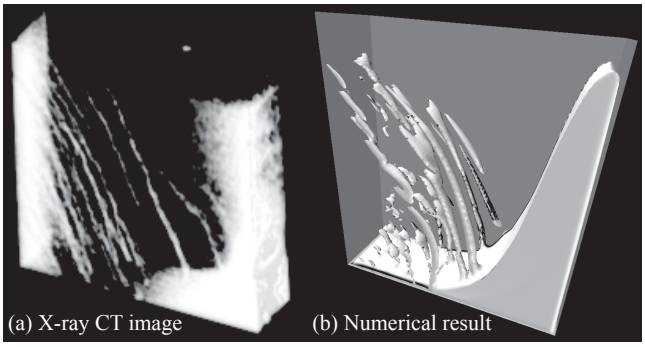

図8　横一方向凝固させたSn-20mass%Bi合金の (a) X線CT像と (b) 数値シミュレーションの比較[23)]

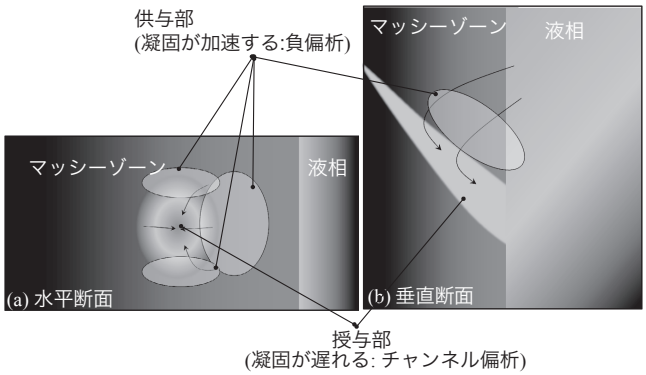

図9　沈降型チャンネル偏析の形成メカニズム[23)]

る。すなわち、凝固の進んだ低温部の濃化溶鋼が高温部に流れ込むことにより再融解が生じる。鋳塊などの逆V偏析は、このモデルで説明できることが示唆されている。また、指向性凝固させたAl-Cu合金のチル盤状の逆偏析も (27) 式の解析を応用することにより説明されている。

しかし、このような解析は、鋳造凝固中の複雑な現象を非常に単純なモデルで近似しているため、実際のマクロ偏析現象を再現できていない場合もある。コンピュータ能力の発達にともない、鋳造凝固現象のコンピュターシミュレーションも大きな進歩を遂げている。鋳造凝固現象のシミュレーションは、熱エネルギー、質量、溶質量、運動エネルギーの各保存則に加え、熱力学的条件を連成させて解かなければならない。現象が複雑なだけに、完璧なモデルというのは難しく、様々なモデルが提案されている。しかし、コンピュータの能力の向上にともない、モデルもより複雑になり、多くのメッシュを使って、大きな試験片の計算が可能となっている。ここでは、我々の研究グループにおける数値シミュレーション成果について紹介する。モデルの詳細は、原著論文[23)]を参考にしていただきたい。

図8は、Sn-20mass%Bi合金の横一方向凝固させた場合の (a) X線CT像と (b) チャンネル偏析の数値シミュレーション結果を比較している[23)]。この試料は、左側にチル盤をつけて冷却している。図8 (a) の白い部分が、Biが偏析した部分で、紐状のBi偏析帯が左上から右下に向かって生成しているのがわかる。試験片の左端が白くなっているのはハレーションのためである。図8 (b) はBi偏析比が1.25以上の部分を示している。両者の概観は酷似しており、沈降型のチャンネル偏析が我々のモデルで再現できていると言える。通常、このようなチャンネル偏析の形成機構は、(27) 式による説明から、デンドライト樹間に偏析した液相が周囲より比重が重ければ固相を溶かしながら沈降し、比重が軽ければ浮上しながら上昇すると考えられることが多い。V、逆V偏析の一部もこのようなチャンネル偏析と考えられる。シミュレーション結果から、チャンネル偏析の形成過程を詳細に調べると、最初から紐状なのではなく、板状に生成した正偏析帯が分断されながら徐々に細くなり、結果として紐状チャンネルとなることが明らかとなった。その結果、水平断面でみるとチル板から等距離のところに、幾つかのチャンネル偏析が並んで生成する。この特徴は実験結果をよく再現できていると言える。図9は、マクロ偏析ができる過程を模式的に示している。チャンネル偏析の終端部は常にバルク液相に対して開口している。チャンネル偏析部に流れ込んでくる液相の上流側には負偏析部が生じている。溶質熱対流により、流れ込んできたバルク液相は、チャンネル偏析の上流側で凝固する。このとき流れ込んでくる液相は平均組成に近いため、この部分の凝固は加速するとともに負偏析となる。固／液共存領域を通過している間に、液相は溶質を濃化しながらチャンネル部に流れ込む、その結果としてチャンネル部の液相線温度は低下し、凝固が遅れる。このように、チャンネル偏析は再溶融の結果ではなく、濃化した溶質が流れ込むことによる凝固遅れにより成長すると考えられる。我々は、チャンネル偏析の上流側を授与部、チャンネル偏析部を供与部とよび、流れによる授与ー供与対の形成がチャンネル偏析の成長の要因であると考えている。垂直一方向凝固試料の場合、チャンネル偏析はフレッケル偏析ともよばれ、そのメカニズムは、修正レイリー数[24)]で議論されることが多い。我々の数値シミュレーションでは、このフレッケルの成長も流動による授与ー供与対の形成が重要であることを示している[25)]。更に、Fe-0.1mass%C鋼で溶質・熱対流と凝固収縮流を考慮した数値シミュレーションを行い、ブリッジングが生じることによるV偏析と中心偏析の形成機構も示している[26)]。

5 おわりに

合金の凝固現象は、複雑であるとともに可視化が困難なために、十分な解明がなされないままの現象が沢山ある。最近は、コンピュータ性能の発展にともない、ミクロ偏析、マクロ偏析の数値シミュレーション技術の進歩が著しい。将来は、ミクロ、マクロ偏析シミュレーションを強連成しながらシミュレーションすることも可能になると期待される。また、放射光を使うことにより、従来可視化できなかった合金の凝固過程もその場観察できるようになってきている。今後、最先端の実験技術と数値シミュレーション技術により、鋳造凝固現象がより深く理解され、産業界に貢献することが期待される。

参考文献

1) E.Scheil：Z.Metallkd., 34 (1942), 70.
2) W.G.Pfann：Trans. AIME., 194 (1952), 747.
3) H.D.Brody and M.C.Flemings：Trans. TMS-AIME., 236 (1966), 615.
4) T.W.Clyne and W.Kurz：Metall. Trans., 12A (1981), 965.
5) I.Ohnaka：Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 26 (1986), 1045.
6) N.Saunders and A.P.Miodownik：CALPHAD Calculation of Phase Diagrams, A comprehensive Guide, (Pergamon, NewYork, NY, 1988).
7) Q.Chen and B.Sundman：Mater. Trans., 43 (2002), 551.
8) A.Borgenstam, A.Engstöm, L.Höglund and J.Ågren：J. Phase. Equilibria, 21 (2000), 269.
9) B.Sundman, B.Jasson and J.-O.Andersson：CALPHAD, 9 (1985), 153.
10) K.Murakami, A.Shiraishi and T.Okamoto：Acta Metall., 31 (1983), 1417.
11) K.Murakami, A.Shiraishi and T.Okamoto：Acta Metall., 32 (1984), 1423.
12) D.R.Poirier：Metall. Trans., 18B (1987), 245.
13) D.R.Poirier and J.C.Heinrich：Mater. Charact., 32 (1994), 287.
14) J.C.Heinrich and D.R.Poirier：Compt. Rend. Mecanique, 332 (2004), 429.
15) Y.Natsume, D.Takahashi, K.Kawashima, E.Tanigawa and K.Ohsasa：ISIJ Int., 53 (2013), 838.
16) M.C.Schneider, J.P.Gu, C.Beckermann, W.J.Boettinger and U.R.Kattner：Metall. Mater. Trans., 28A (1997), 1517.
17) N.Streat and F.Weinberg：Metall. Trans., 7B (1976), 417.
18) R.Nasser-Rafi, R.Deshmukh and D.R.Poirier：Metall. Trans., 16A (1985), 2263.
19) C.Y.Liu, K.Murakami and T.Okamoto：Mater. Sci. Technol., 5 (1989), 1148.
20) 棗千修, 高橋大樹, 河島佳純, 谷川英司, 大笹憲一：鉄と鋼, 99 (2013), 117.
21) J.A.Burton, R.C.Prim and W.P.Slichter：J. Chem. Phys., 21 (1953), 1987.
22) M.C.Flemings and G.E.Nero：Trans. AIME, 239 (1967), 1449.
23) 澤田朋樹, 及川勝成, 安斎浩一：鉄と鋼, 99 (2013), 135.
24) T.M.Pollock and W.H.Murphy：Metall. Mater. Trans., 27A (1996), 1081.
25) 澤田朋樹, 及川勝成, 安斎浩一, 高橋史生, 梶川耕司, 山田人久：鋳造工学, 82 (2010), 142.
26) 村尾武政, 梶谷敏之, 山村英明, 安斎浩一, 及川勝成, 澤田朋樹：鉄と鋼, 99 (2013), 94.

(2013年8月20日受付)