The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	合金の凝固組織と偏析におよぼす液体流動の影響に関する基礎的研究
Author(s)	村上, 健児
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2679
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

合金の凝固組織と偏析におよぼす液体流動の影響に関する基礎的研究

1985

村　上　健　児

合金の凝固組織と偏析におよぼす液体流動の影響に関する基礎的研究

1985

村　上　健　児

目　次

第1章　緒論 …… 1

参考文献 …… 4

第2章　固液共存域内での流れにおよぼす組織の影響 …… 6

2－1節　柱状デンドライトから成る固液共存域の透過率 …… 6

2－1－1　緒言 …… 7

2－1－2　供試材 …… 7

2－1－3　実験方法 …… 9

2－1－3－1　試料作製 …… 9

2－1－3－2　透過率の測定 …… 11

2－1－4　実験結果 …… 12

2－1－4－1　試料のミクロ組織 …… 12

2－1－4－2　透過率測定結果 …… 13

2－1－5　考察 …… 20

2－1－5－1　ダルシーの式が適用できることの確認 …… 20

2－1－5－2　流れが均一であることの確認 …… 21

2－1－5－3　従来の測定値との比較 …… 22

2－1－5－4　デンドライト間隙での流れに対するモデル …… 24

2－1－6　結言 …… 25

付録 …… 26

2－2節　粒状晶から成る固液共存域の透過率 …… 29

2－2－1　緒言 …… 29

2－2－2　実験方法 …… 29

2－2－3　実験結果 …… 30

2－2－3－1　試料のミクロ組織 …… 30

2－2－3－2　透過率測定結果 …… 31

２－２－４　考察 …… ３２
２－２－４－１　ダルシーの式が適用できることの確認 …… ３２
２－２－４－２　コゼニー　－　カルマンの式による透過率の算出 …… ３３
２－２－４－３　固相流動 …… ３５
２－２－５　結言 …… ３６
参考文献 …… ３７
第３章　円柱鋳物の凝固における融液流動とマクロ偏析 …… ３８
３－１　緒言 …… ３８
３－２　解析 …… ３８
３－２－１　仮定 …… ３８
３－２－２　解析に使用する式 …… ３９
３－２－３　計算方法 …… ４２
３－３　実験方法 …… ４５
３－４　実験結果と計算結果 …… ４５
３－５　考察 …… ５３
３－６　結言 …… ５４
参考文献 …… ５５
第４章　等軸晶の生成 …… ５６
４－１　緒言 …… ５６
４－２　実験方法 …… ５７
４－３　実験結果 …… ５８
４－３－１　柱状晶帯と等軸晶帯の形成 …… ５８
４－３－２　温度測定 …… ６４
４－４　考察 …… ６６
４－４－１　第１段階での等軸晶生成 …… ６６
４－４－２　第２段階での等軸晶生成 …… ６８
４－４－３　第１段階から第２段階への遷移時期での
等軸晶帯体積の増加 …… ７１

4－4－4　従来の研究との比較 …… 72
4－4－5　有機物を用いた凝固の模擬実験の特徴 …… 73
4－5　結言 …… 74
参考文献 …… 75
第5章　柱状晶および柱状デンドライトの成長方向におよぼす
バルク融液の流れの影響 …… 77
5－1節　拘束成長における柱状晶および柱状デンドライトの成長方向 …… 77
5－1－1　緒言 …… 77
5－1－2　実験方法 …… 77
5－1－3　実験結果 …… 79
5－1－3－1　鋳塊のマクロ組織と柱状晶の成長方向の傾き …… 79
5－1－3－2　鋳塊のミクロ組織と柱状デンドライトの
成長方向の傾き …… 82
5－1－4　考察 …… 86
5－1－4－1　柱状デンドライトの成長方向が傾く機構 …… 86
5－1－4－2　柱状晶の成長方向が傾く機構 …… 87
5－1－5　結言 …… 89
5－2節　非拘束成長における柱状晶および柱状デンドライトの
成長方向 …… 90
5－2－1　緒言 …… 90
5－2－2　実験方法 …… 90
5－2－3　実験結果 …… 91
5－2－3－1　鋳塊のマクロ組織と柱状晶の成長方向の傾き …… 91
5－2－3－2　鋳塊のミクロ組織と柱状デンドライトの
成長方向の傾き …… 95
5－2－4　考察 …… 98
5－2－4－1　拘束成長と非拘束成長における柱状晶の
成長方向の傾角 …… 98

５－２－４－２　拘束成長と非拘束成長における柱状デンドライトの成長方向の傾角 …… １００
５－２－５　結言 …… １００
参考文献 …… １０２
６章　バルク融液の流動による負偏析 …… １０３
６－１　緒言 …… １０３
６－２　モデル …… １０３
６－３　実験方法 …… １１０
６－４　実験結果 …… １１１
６－４－１　融液流動下で一方向凝固したアルミニウム　－　銅合金の凝固組織 …… １１１
６－４－２　融液流動下で一方向凝固したアルミニウム　－　銅合金の負偏析 …… １１２
６－５　考察 …… １１５
６－５－１　流動融液中で成長する柱状デンドライトの１次枝間隔 …… １１５
６－５－２　解析モデルと凝固組織 …… １１５
６－５－３　電磁攪はんによって生じる鋼の連続鋳造鋳片での負偏析 …… １１６
６－５－４　現在までに出されているモデルの検討 …… １１８
６－５－５　バルク融液の流動停止に伴う正偏析 …… １２０
６－６　結言 …… １２１
参考文献 …… １２２
第７章　総括 …… １２３
謝辞 …… １２５
本研究に関する発表論文 …… １２６

第 1 章　緒 論

鋳塊や鋳物が凝固すると一般に凝固組織が形成され、それに伴って偏析が生じる。これらの組織や偏析は材料の機械的性質[1-10]や耐食性[11]、および均質化のための熱処理時間に関係することから、それらの生成機構や制御については古くから多くの研究がある。これらの研究は、合金の凝固組織や偏析に対して合金組成や鋳込温度あるいは冷却条件とともに、融液の流動が大きい影響をおよぼすことを明らかにしてきた。

鋳型内に鋳込まれた溶湯は鋳型空隙部が溶湯によって充満される途中、および充満された後もしばらくの間は鋳込流によって流動する。さらにバルク融液は融液内の温度差や濃度差に基づく密度差のために生ずる自然対流により流動する。ときには、強制的に融液を流動させることもある。バルク融液の流動は凝固組織の形成に大きな影響をおよぼす。特に近年、種々の鋼の連続鋳造で中心偏析やポロシティの軽減、リジング性の改善を目的として等軸晶率を増大させるために融液を強制流動させる電磁攪はん法が採用されるようになった[12-25]。 融液の強制流動がなくても自然対流によって等軸晶が形成される場合がある。Thomas と Spittle[26]、McDonald と Hunt[27]は塩化アンモニウム － 水系の固液共存域に形成された逆V偏析線からの噴流が等軸晶を生成させることを示し、鈴木ら[28]はアルミニウム － 4 wt% 銅合金を比較的高温で鋳込んだときには熱的対流を阻止すると等軸晶帯が形成されないことを示し、また、Jackson ら[29]は対流が微細結晶を鋳物中央部へ運び、それが成長して等軸晶になると述べている。凝固時間が長いと、鋳塊や鋳物ではいろいろの原因で対流が生じ等軸晶が形成されると考えられる。従って、凝固のどの段階でどのような対流が等軸晶の形成に寄与するかを定量的に明らかにする必要があるが、これについての研究は見当たらない。

流動しているバルク融液が固液共存域内へ浸入するとマクロ偏析が生ずる。この問題に関する解析はあるが[30-32]いずれも十分ではなく、種々の合金系のマクロ偏析を凝固条件、流速に対して定量的に予測することは可能ではない。

バルク融液のほかに、固液共存域の融液も流動する。この流動は凝固収縮、温度や濃度の不均一に基づく融液の密度差などによるものである。固液共存域内での流れはマクロ偏

析に関係する[33-35]ほかに、凝固収縮を補うに足る十分な速さに達しないと鋳物内に引巣が形成される[36、37]こととなる。固液共存域内での融液の流速は流れの駆動力となる圧力勾配や融液の物性値のほかに、デンドライト組織の形状と粗さに関係する透過率に依存する。透過率は、その重要性から現在までに若干の研究者により測定されてきたが[38-42]、実用に供し得る正確な値はほとんど得られていない。

鋳塊や鋳物の凝固はほとんどの場合、融液の流れを伴う。従って、凝固プロセスを理解しそれを制御するための基礎として、融液の流動と、それが凝固組織や偏析におよぼす効果を明らかにすることを目的として本研究を行なった。

本研究は、以下に示す各章から構成されている。

第１章は緒論であり、研究の目的と構成を述べている。

第２章では、鋳塊や鋳物の固液共存域内での融液の流れに対する透過率を測定するには、合金の代りにボルネオール　－　パラフィン２成分有機物質を使用することが適当であり、これを用いて透過率を正確に測定することが可能となったことを述べる。はじめに、柱状デンドライトに平行および垂直な流れに対する透過率がデンドライトの１次、２次枝間隔および液相率の関数となること、ついで、粒状晶から成る固液共存域の透過率は粒径が同じならば液相率の関数となることを示す。

第３章では、アルミニウム　－　４.５ wt%　銅合金が鋼管の中心軸にパイプヒーターを取り付けた鋳型内で凝固する時に生じるマクロ偏析を凝固計算によって求める方法について述べ、この計算結果と測定結果を比較検討して、マクロ偏析には融液の流動だけでなく等軸晶帯の形成などが複雑に影響することを明らかにする。

第４章では、鋼の凝固のモデル物質として透明なスクシノニトリル　－　エチルアルコール２成分有機物質を用いてこの凝固過程を直接観察し、等軸晶の形成に融液の流動が重要な役割を持つことを明らかにする。

第５章では、バルク融液流動下で合金が一方向凝固する際に柱状デンドライトが成長する様式には、結晶の生成時に融液の流動があったか、なかったかによって非拘束成長と拘束成長の２つがあることを指摘し、それぞれの成長様式での凝固組織におよぼす流れの影響を明らかにする。はじめに、アルミニウム　－　銅合金を拘束成長させた場合、ついで非拘束成長させた場合について、柱状デンドライトと柱状晶の成長方向、およびデンドラ

イトの優先成長方向である［１００］方向が流れの上流側へ傾く角度におよぼす流速、合金組成の影響および成長様式の差異を明らかにする。

第６章では、バルク融液の流れが固液共存域に浸入して生じる負偏析の大きさを表わす一般式を導き、この式に基づいて融液流動下で一方向凝固したアルミニウム　－　銅合金の負偏析、および鋼の連続鋳造時に電磁攪はんによって生じたホワイトバンド内の負偏析を予測し得ることを明らかにする。

第７章は総括であり、本研究全般をまとめる。

〔参考文献〕

(1) P.F.Wieser, J.F.Wallace and N.Church : J.Met.,19(1967),No.6,44.

(2) S.F.Frederick and W.A.Bailey : Trans.Metall.Soc.AIME,242(1968),2063.

(3) S.N.Singh and M.C.Flemings : Trans.Metall.Soc.AIME,245(1969),1811.

(4) E.E.Erginer and J.Gurland : Z.Metallkd.,61(1970),606.

(5) H.Hojas,H.Zenner and E.Krainer : Arch.Eisenhüttenwes.,42(1971),603.

(6) A.K.Bhambri and T.Z.Kattamis : Metall.Trans.,2(1971),1869.

(7) H.Jacobi : Arch.Eisenhüttenwes.,46(1975),1.

(8) G.Scharf : Aluminium,57(1981),727.

(9) T.Z.Kattamis : Aluminium,58(1982),225.

(10) H.M.Tensi and H.Fuchs : Giessereiforschung,35(1983),61.

(11) K.Bohm and M.G.Frohberg : Arch.Eisenhüttenwes.,44(1973),553.

(12) 児玉正範 : 鉄と鋼, 67(1981),1043.

(13) 川上公成 : 鉄と鋼, 67(1981),1080.

(14) 竹内英麿、森久、池原康允、駒野忠昭、柳井隆司 : 鉄と鋼, 66(1980),638.

(15) 竹内英麿、池原康允、柳井隆司、松村省吾 : 鉄と鋼, 63(1977),1287.

(16) 竹内英麿、松村省吾、池原康允、駒野忠昭、柳井隆司 : 鉄と鋼, 69(1983),73.

(17) 長谷川守弘、丸橋茂昭、村中裕、星記男、衣笠雅普 : 鉄と鋼, 67(1981),1354.

(18) 伊藤幸良、岡島忠治、前出弘文、田代清 : 鉄と鋼, 67(1981),946.

(19) 水上秀昭、小松政美、北川融、川上公成 : 鉄と鋼, 70(1984),194.

(20) 氏家義太郎、前出弘文、伊藤幸良、荻原成章 : 鉄と鋼, 67(1981),1297.

(21) 佐々木寛太郎、杉谷泰夫、石村進 : 鉄と鋼, 66(1980),43.

(22) 佐々木寛太郎、杉谷泰夫、石村進 : 鉄と鋼, 66(1980),53.

(23) S.Kollberg : Iron Steel Eng.,57(1980),No.3,46.

(24) A.A.Tzavaras and H.D.Brody : J.Met.,36(1984),No.3,31.

(25) D.J.Hurtuk and A.A.Tzavaras : Metall.Trans.,8B(1977),243.

(26) P.M.Thomas and J.A.Spittle : J.Inst.Met.,99(1971),167.

(27) R.J.McDonald and J.D.Hunt : Trans.Metall.Soc.AIME,245(1969),1993.

(28) 鈴木章、中村実人、坂本敏正 : 日本金属学会誌 ,34(1970),808.

(29) K.A.Jackson ,J.D.Hunt ,D.R.Uhlmann and T.P.SewardⅢ: Trans.Metall.Soc.AIME, 236(1966),149.

(30) 高橋忠義、市川洌、工藤昌行、島原皓一 : 鉄と鋼 , 61(1975),2198.

(31) 佐々木寛太郎、杉谷泰夫、小林純夫、石村進 : 鉄と鋼 ,65(1979),60.

(32) 綾田研三、成田貴一、森隆資、大西繶泰 : 鉄と鋼 , 67(1981)、1278.

(33) S.D.Ridder,F.C.Reyes,S.Chakravorty,R.Mehrabian,J.D.Nauman,J.H.Chen and H.J.Klein : Metall.Trans.,9B(1978),415.

(34) S.D.Ridder,S.Kou and R.Mehrabian : Metall.Trans.,12B(1981),435.

(35) A.L.Maples and D.R.Poirier : Metall.Trans.,15B(1984),163.

(36) 岡本平、藤内伸一 : 鋳物, 54(1982),233.

(37) 大中逸雄、森康尋、長坂悦敬、福迫達一 : 鋳物 ,53(1981)、673.

(38) T.S.Piwonka and M.C.Flemings : Trans.Metall.Soc.AIME,236(1966),1157.

(39) D.Apelian,M.C.Flemings and R.Mehrabian : Metall.Trans.,5(1974),2533.

(40) N.Streat and F.Weinberg : Metall.Trans.,7B(1976),417.

(41) 高橋忠義、工藤昌行、吉年慶一 : 日本金属学会誌 , 43(1979),1086.

(42) 高橋忠義、工藤昌行、永井慎一 : 鉄と鋼 ,68(1982),623.

第 2 章　固液共存域内での液体の流れにおよぼす組織の影響

固液共存域内での液体の流れに対する透過率は、その共存域内での液体の流れやすさを表わす値であり、流路の形状と大きさに依存する。それゆえに、デンドライト間隙での融液の流れを議論する場合、透過率の値が正確に知られていることが必要である。

Ａｐｅｌｉａｎ ら[1]はアルミニウム － シリコン合金のデンドライトスケルトンを作製し、その間隙に蒸溜水を流して透過率を測定し、Ｐｉｗｏｎｋａ と Ｆｌｅｍ－ｉｎｇｓ[2]は固液共存状態にあるアルミニウム － 銅合金のデンドライト間隙に溶融鉛を流して透過率を求めた。しかし、これらの実験では試料の作製方法などに無理があり試料中に優先流路が形成されていたと考えられ、得られた値は信用し難い。高橋ら[3,4]は固液共存状態にある試料中に人工的な空洞を作り、この空洞へデンドライト間隙の融液が流入する速度から透過率を算出する円形空孔浸出法を考案し、デンドライト間隙の透過率を測定した。しかし、この試料上面は気体と接しているので、後で述べるように固液共存域内での融液の流れが著しく阻害されて透過率の測定値は小さくなる。Ｓｔｒｅａｔと Ｗｅｉｎｂｅｒｇ[5]は鉛 － 錫合金を用いて透過率を測定し、かなり信用し得る値を得ているが、液相率が０．１９の一定値のみの測定で、液相率依存性を示していない。以上のように、現在のところ、実用に供し得る透過率の値はほとんど得られていない。

すでに述べたように、透過率は固体間隙の幾何学的形状や大きさにのみ依存し固体や流す液体の種類には関係しないので、本章では固液共存域内での液体の流れが均一であることを確認できるように、面心または体心立方晶金属と同様のデンドライト形態で凝固する半透明有機物質を試料に用い、その固液共存域に着色液体を流してミクロ組織の粗さ、および液相率の関数として正確な透過率を測定した。

２－１節　柱状デンドライトから成る固液共存域の透過率

2－1－1　緒　言

固液共存域が柱状デンドライトから成る場合には、デンドライト間隙の形状は方向によって異なる。このような多孔質体に液体を流すと、その流速は流動方向によって変化することが知られている。本節では、まず、面心または体心立方晶金属と同様のデンドライト形態で凝固し、かつ透過率測定に適した半透明有機物質を探し出し、ついでその一方向凝固材を用いて柱状デンドライトに平行および垂直な方向に対する液体の透過率を、デンドライト枝間隔および液相率の関数として測定した結果について述べる。

2－1－2　供　試　材

一般に多孔質体での液体の透過率は、その中に液体を流し、その流速と圧力勾配から算出される。固液共存域での透過率を測定するのに金属を試料として用いると、試料表面に酸化膜が形成されるために液体を試料内へ均一に流入させることが困難となる。さらに、試料内での流れが均一であるか否かを測定中に確認することができない。そこで、これらの問題点を解決するために共晶を形成する２成分有機物質を透過率測定用の試料とすることとした。

この２成分有機物質の溶媒は次の諸条件を満足する必要がある。

（１）溶媒の溶融エントロピーが小さく、面心または体心立方晶金属と同様のデンドライト形態をとって凝固すること。

（２）透明であること。

（３）室温での機械加工が容易であること。

（４）融点が室温と５３０Ｋの間にあること。

これは、試料作製をシリコーン油中で行なうことを条件としているためである。シリコーン油が安定な温度範囲は５３０Ｋ以下である。

（５）取り扱いが安全であること。

ボルネオール、カンファー、ペンタエリトリトールがこれらの条件に合致するが[6]、カンファーは室温で変態すること、またペンタエリトリトールは吸湿性があることから 、ボルネオールを溶媒物質とすることに決定した。

次に、ボルネオールと共晶を形成する溶質物質は、以下の諸条件を満たさねばならない。

（1）ボルネオールと化学反応を起こさないこと。

（2）ボルネオールへほとんど固溶しないこと。

この場合には、固相率を状態図から容易に求めることができる。

（3）取り扱いが安全であること。

３１５～３１７Ｋの融点を持つ生物組織学用のパラフィンが溶質として最も適していることが判明した。測定によって求めたボルネオール　－　パラフィン２成分有機物質の液相線を図２－１－１に示す。

固液共存状態にあるこの試料中へボルネオール　－　パラフィン融液を流して 透過率を測定する場合には、融液組成が固体ボルネオールと平衡する組成から僅かでも異なるとデンドライトの再溶解、あるいはデンドライト上への晶出が起こり、デンドライト組織が変化する。また、デンドライトが再溶解すると試料中に流れの優先流路が形成されやすい。

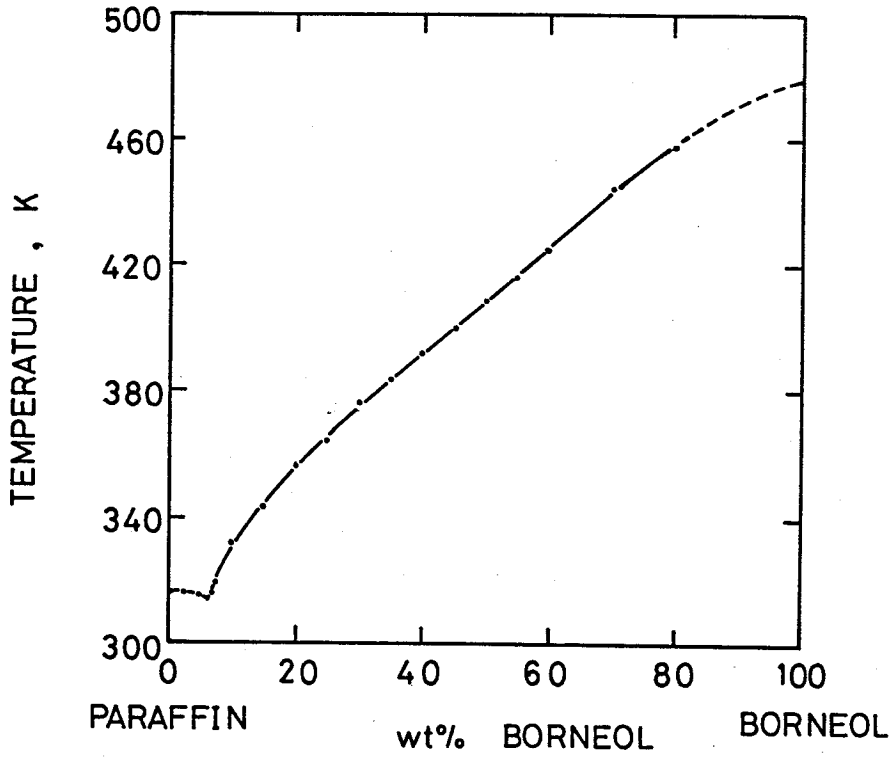


図 2-1-1　ボルネオール　－　パラフィン２成分有機物質の液相線。

従って、測定を容易にまた正確に行なうために、この系の融液以外の液体を流すこととした。透過率測定用に流す液体は次の諸条件を満足する必要がある。

（1）この液体中へのボルネオールおよびパラフィンの溶解度がほとんどないこと。

（2）沸点が高いこと。

（3）着色が容易であること。

液体の着色は試料内での流れを観察しやすくするためである。

（4）取り扱いが安全であること。

これら全ての条件に適合する液体を見つけ出すことはできなかった。しかし、沸点はそれほど高くないが、ほぼこれらの条件を満足する液体として２５ vol% の中性洗剤を含み、少量の赤インクで着色した水溶液を使用することとした。流動用の液体とボルネオール間、あるいは液体とボルネオール　－　パラフィン融液間の界面張力が大きいと、小さい圧力で液体を試料内へ流入させることが困難となり、流入時にデンドライトを破損させることとなる。中性洗剤を２５ vol% 加えるとこれらの界面張力はかなり減少し、水溶液は試料内へ容易に流入し、デンドライトの破損は起こらない。

２－１－３　実験方法

２－１－３－１　試料作製

（1）長さ１００、３０、３５mm の３種のガラス部品をアルミ箔とシリコーンシーラント（ＫＥ４５－Ｔ）でつなぎ合わせ、上部開放の容器とした。容器の断面は内径が３０mm の円、または内側の一辺が３０ mm の正方形であった。ボルネオールとパラフィンを、図２－１－２に示すようにこの容器内に装入したが、ボルネオールは昇華性があるのでその逸散を防ぐために最上層はパラフィンとした。

（2）ガラス容器に入れたボルネオールとパラフィンをシリコーン油浴中で溶解後、上下方向に温度勾配をつけた一方向凝固用のシリコーン油浴あるいは電気炉中を降下させて、柱状デンドライトがボルネオールから成る一方向凝固材を作製した。電気炉内の温度勾配は5.5 K/cm であり、試料降下速度が4×10^{-4} cm/s のときデンドライトの１次および２次枝間隔は各々４２０ μm と１１５ μm であった（試料シリーズA）。デンドライト枝間隔の測定方法については後で述べる。シリコーン油浴中には上部にヒーター、下部

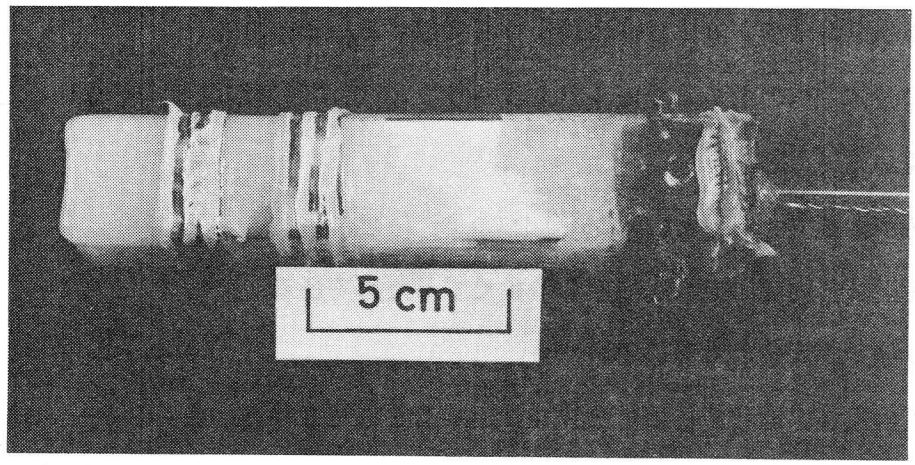


図　2-1-2　試料一方向凝固用のガラス容器（正方形断面）。

に水冷銅パイプを設置してあるため温度勾配が３０ K／cm と大きい。試料降下速度が１.４×１０$^{-3}$ cm/s のときには１次および２次枝間隔は各々３２０ μm と９０ μm（試料シリー ズB）となり、降下速度が４×１０$^{-4}$ cm/s のときには各々４２０ μm と９０ μm（試料 シリーズC）となった。

（３）得られた角柱試料の長さ中央部から一辺３０ mm の立方体形状をした透過率測定用試料を切り出した。これを内側の一辺が３０ mm の正方形断面を有するガラス筒に、柱状デンドライトがガラス筒側面と垂直になるように取り付けた。この試料は、柱状デンドライトの１次枝に垂直な方向の透過率を測定するために用いた。透過率を測定する際に試料とガラス筒の間隙を水溶液が流れないように、ガラス筒と接する試料側面を一周する浅い溝を二箇所に作り、そこにシリコーンシーラントを充塡した。ガラス筒に取り付けた試料を図２－１－３に示す透過率測定用ガラス容器に入れた。ガラス筒とガラス容器の間隙を真空グリースで充塡し、水溶液の流動を防いだ。柱状デンドライトの１次枝に平行な流れに対する透過率は円柱状試料を用いて測定した。一方向凝固した円柱状試料中央部から長さ３０ mm の透過率測定用試料を切り出し、内径３０ mm 、長さ３０ mm のガラス筒に取り付け、これを測定用ガラス容器に入れた。試料とガラス容器の間隙は上と同様の方法で密封した。

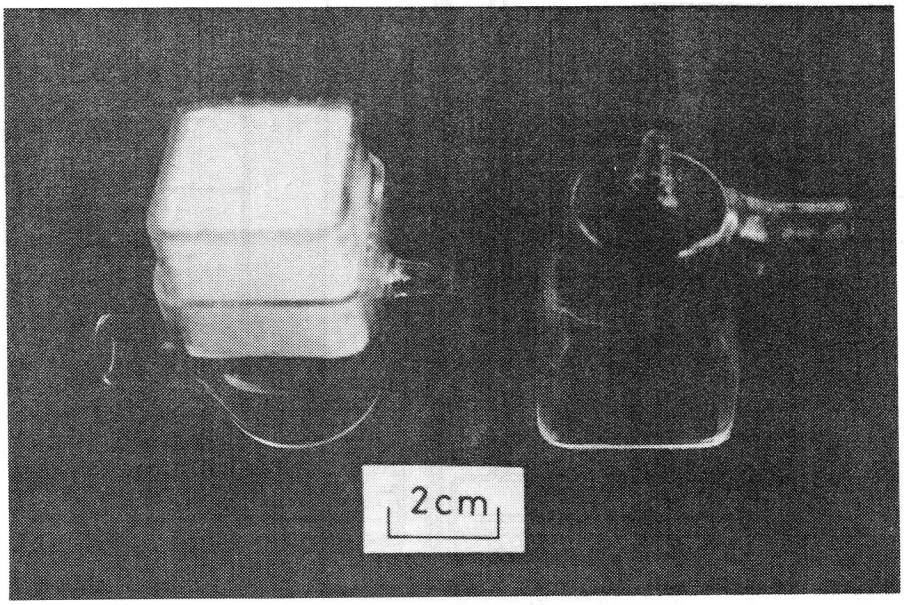


図　2-1-3　透過率測定用容器に取り付けた一方向凝固試料（正方形断面）。

２－１－３－２　透過率の測定

透過率測定装置を図２－１－４に示す。装置をシリコーン油浴に浸漬して共晶温度に３.６×１０^{3}ｓ　間保持した。このとき、デンドライト間隙のボルネオール　－　パラフィン共晶融液が自重で流下するのを防ぐ目的で、ガラス容器Ａ内に流動用の水溶液を注入した。さらに、装置を実験温度に昇温して３.６×１０^{3}ｓ　間保持した。次に、実験温度に加熱した水溶液をガラス容器Ａ内に追加注入し、その圧力で試料内に流動を生じさせた。まず、デンドライト間隙のボルネオール　－　パラフィン融液が水溶液によって押し上げられガラス容器Ｃ内へ流入し、続いて水溶液が試料上面に現われる。このときから容器Ａ、Ｂ、Ｃ内の液面高さの測定を開始した。試料の透過率は次のダルシーの式から求められる。

$$K = \mu L v / \Delta P \qquad (2\text{-}1\text{-}1)$$

ここで、μはデンドライト間隙を流れる水溶液の粘性係数、Ｌは試料の長さ、ΔＰは試料上端と下端の圧力差、そして、ｖは水溶液の空塔速度である。水溶液の粘性係数は、密度

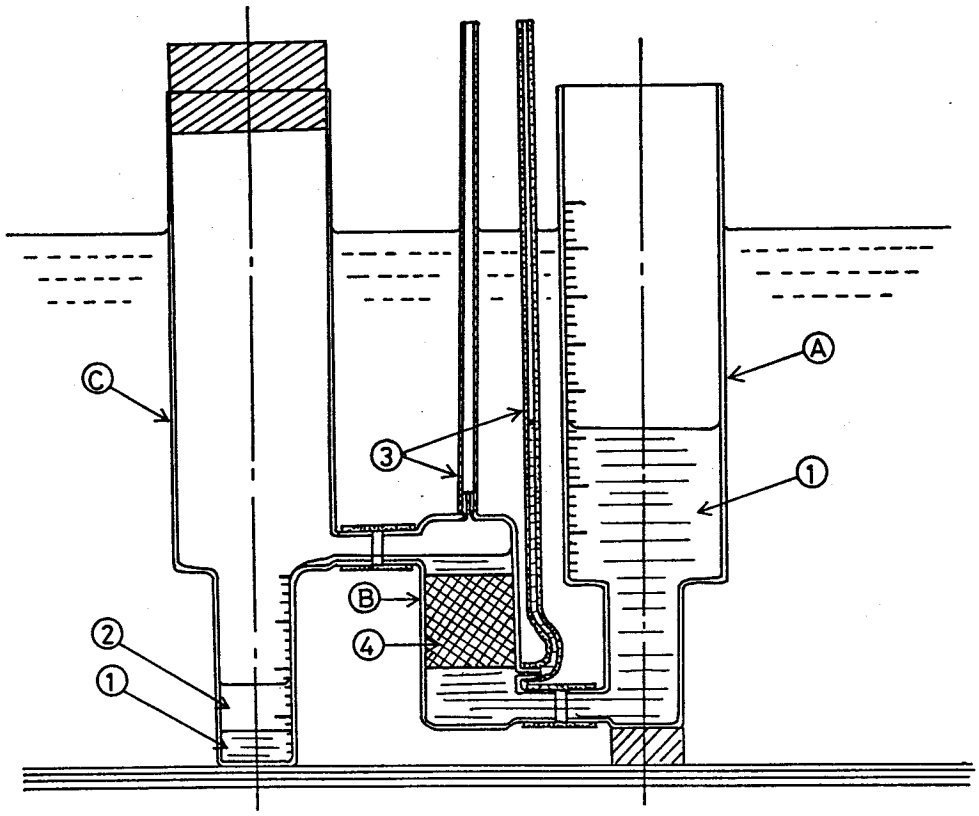


図 2-1-4　透過率測定装置。
A：水溶液の液面高さ測定用容器、　B：試料容器
C：流速測定用容器、　1：水溶液、　2：試料から押し出されたボルネオール － パラフィン融液、
3：シリコーンゴム管、　4：ボルネオール － パラフィン試料

とキャノン － フェンスケ粘度計を用いて得た動粘性係数から求めた。圧力差ΔPはガラス容器A内と測定用容器B内の液面高さの差から求めた。試料のボルネオール含有量を50、60、65、70、75、80 wt% とし、 実験温度を322Kから366K まで変えることにより、図2－1－1から知られるように液相率を0.258から0.658まで変化させた。

2－1－4　実験結果

2－1－4－1　試料のミクロ組織

柱状デンドライトに垂直および平行な試料断面上の実験前のミクロ組織を、60 wt%

のボルネオールを含むシリーズBの試料について図２－１－５に示す。ミクロ組織を顕出するために、パラフィンに埋め込んだ試料を液体窒素に浸漬後エメリー紙で研磨し、さらに試料表面の共晶部分を熱風で一瞬間融解した。図２－１－５から、ボルネオール　－パラフィン２成分有機物質のデンドライト組織は、面心あるいは体心立方晶構造を有する合金のデンドライト組織と同じであることがわかる。デンドライトの１次枝間隔を、デンドライトの成長方向に垂直な試料断面（横断面）上で隣り合う１次枝の平均間隔として測定した。また、２次枝間隔をデンドライトの成長方向に平行な試料断面（縦断面）上で測定した。１次、２次枝間隔ともに本実験範囲ではボルネオール含有量に依存せず、凝固条件だけによって変化する。

図２－１－６は、デンドライトの一次枝に平行に、および垂直に水溶液を流した後のシリーズAの試料上面を観察したものである。デンドライト間隙には残留水溶液からの光の反射が白い点、あるいは、曲線として見られる。この事実は、デンドライト間隙の流路断面がスリット形状をしていることを意味する。

２－１－４－２　透過率測定結果

１次枝に垂直に水溶液を流す場合の透過率の時間変化の例を図２－１－７に示す。流動初期の約３００ｓ　間は透過率はほぼ一定値をとるが、その後、試料内に優先流路が形成されるために徐々に増加する。試料の液相率が大きいと優先流路が容易に形成されるために流動開始直後から透過率は増加し、初期の透過率が一定値をとる段階が存在しない。一方、液相率が小さすぎると、時間の経過に伴って透過率は一旦減少した後急激に増加する。これらのことから、初期に透過率が一定となる液相率の範囲は限られる。

実験条件と得られた結果を、流れが柱状デンドライトに垂直および平行な場合について表２－１－１と表２－１－２に各々示す。また、透過率と液相率の関係をそれぞれの場合について図２－１－８と図２－１－９に示す。これらから次のことがわかる。１次枝間隔が大きなシリーズC試料は１次枝間隔が小さなシリーズB試料に比べて、同じ液相率では流れの方向に関係なく大きな透過率を持つ。これは、１次枝間隔が大きい程デンドライト間隙の流路断面が広いことを意味する。１次枝間隔が同じであるシリーズA試料とシリーズC試料の透過率を同じ液相率で比較すると、柱状デンドライトに垂直な流れに対しては

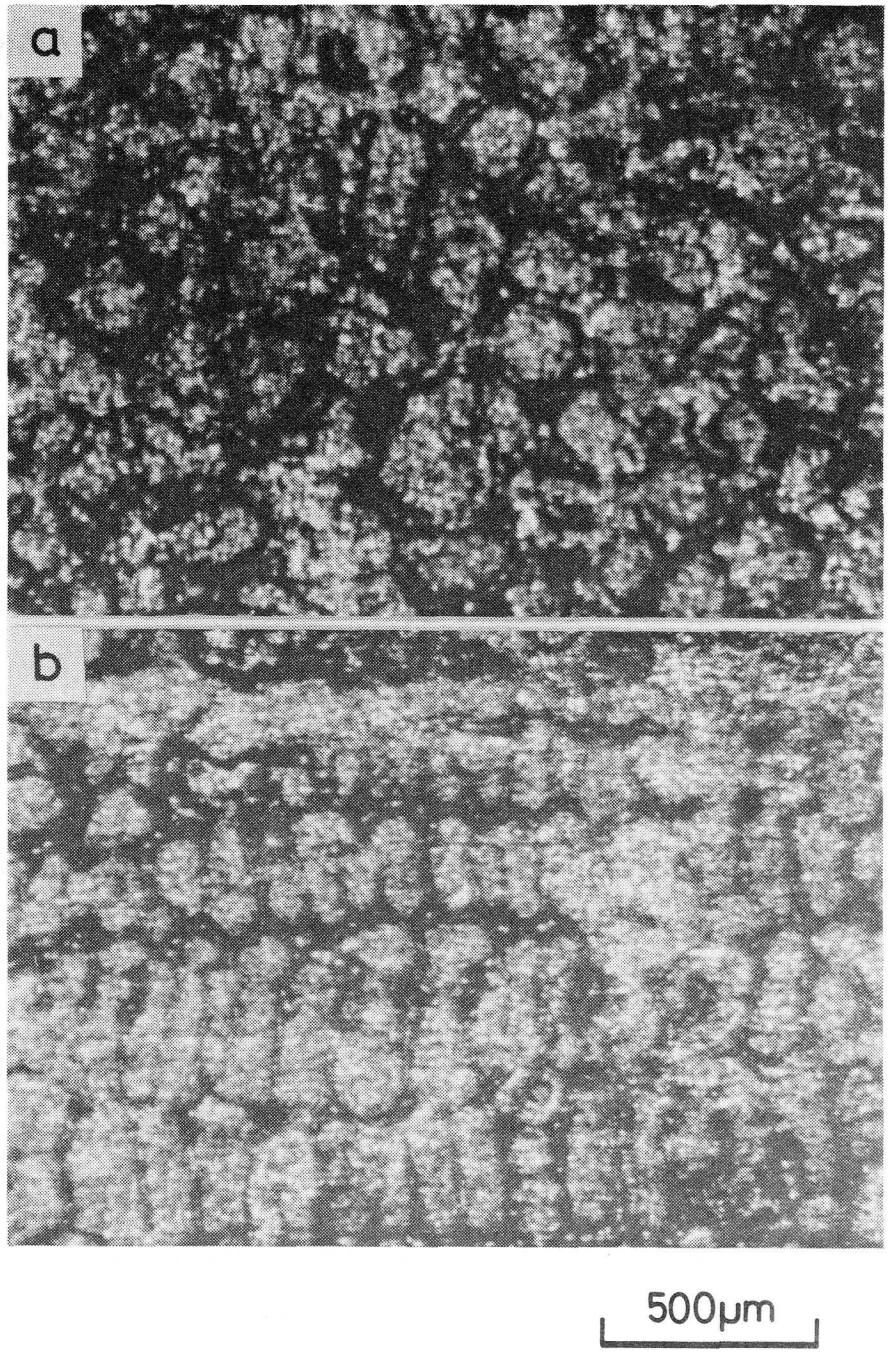


図　2-1-5　流動前のシリーズＢ試料のミクロ組織。
（ａ）柱状デンドライトに垂直な断面
（ｂ）柱状デンドライトに平行な断面

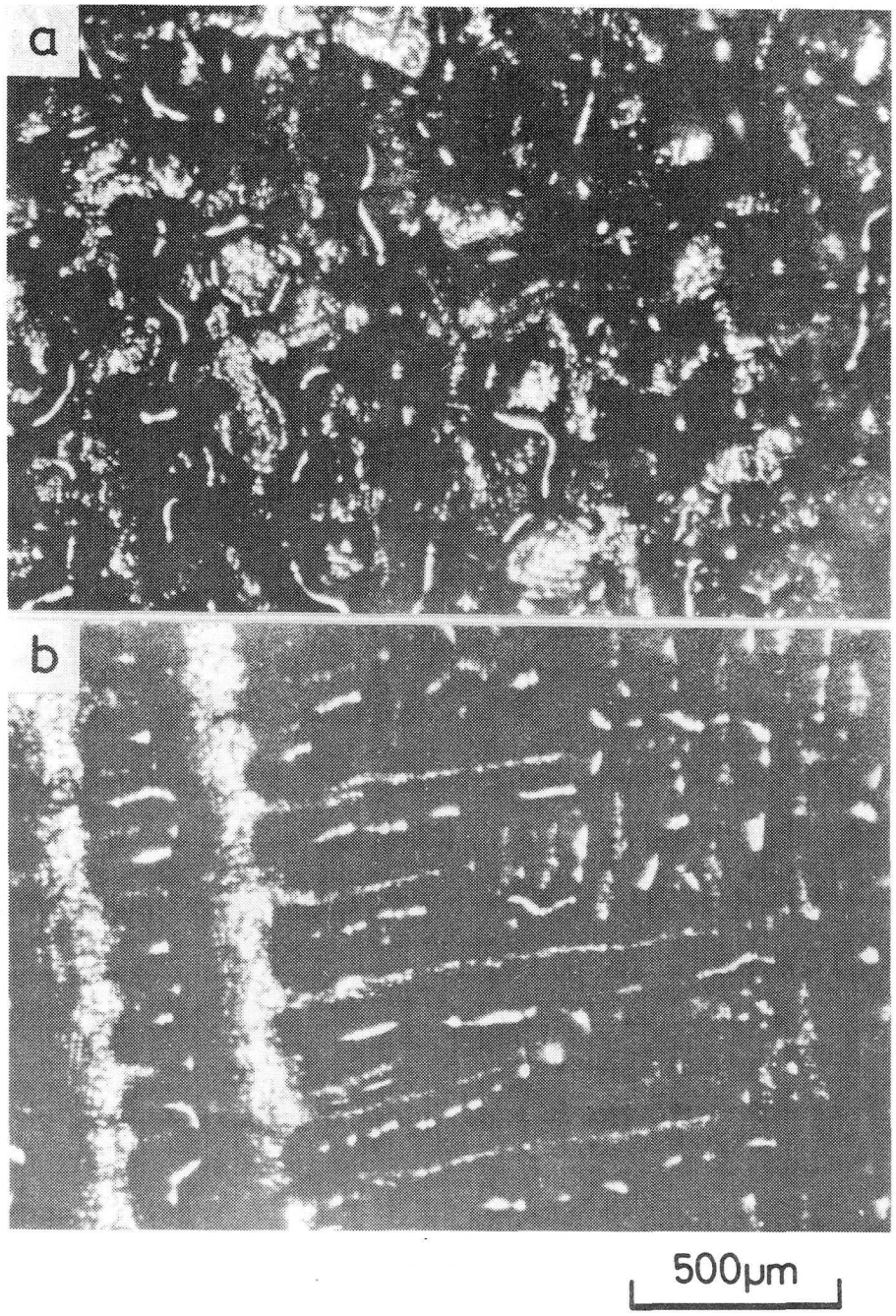


図　2-1-6　流動後のシリーズＡ試料の上面。
流れが柱状デンドライトに　（ａ）平行な場合、（ｂ）垂直な場合。

２次枝間隔が大きなシリーズＡ試料の方が２次枝間隔が小さなシリーズＣ試料よりも大きな透過率をもつが、平行な流れに対してはこの大小関係は逆転する。２次枝間隔が透過率におよぼす影響は、柱状デンドライトに対する流れの方向によって変わると言える。表２－１－１と表２－１－２の結果から、透過率と１次枝間隔d_1（μm）、２次枝間隔d_2（μm）および液相率f_Lの関係は重回帰によって次のように表わされる。

$$K_N = 8.8\times10^{-19}\cdot d_1^{1.3}\cdot d_2^{2.4}\cdot f_L^{3.2}$$

$$(0.26 \leqq f_L \leqq 0.66) \qquad (2-1-2)$$

$$K_P = 6.2\times10^{-13}\cdot d_1^{2.2}\cdot d_2^{-1.7}\cdot f_L^{3.2}$$

$$(0.27 \leqq f_L \leqq 0.61) \qquad (2-1-3)$$

ここで、K_N, K_Pはそれぞれ柱状デンドライトに垂直および平行な流れに対する透過率であり、単位はm^2である。

液相率が大きくなると流動直後から試料内に優先流路が形成されて、健全なデンドライト形態での透過率を測定できないことはすでに述べた。シリーズＡ試料に関して、このような最大の液相率は流れが柱状デンドライトに垂直な場合には０.６３０であり、平行な場合には０.４９８である。柱状デンドライトに平行に流れる場合の方が優先流路が容易に形成されることがわかる。

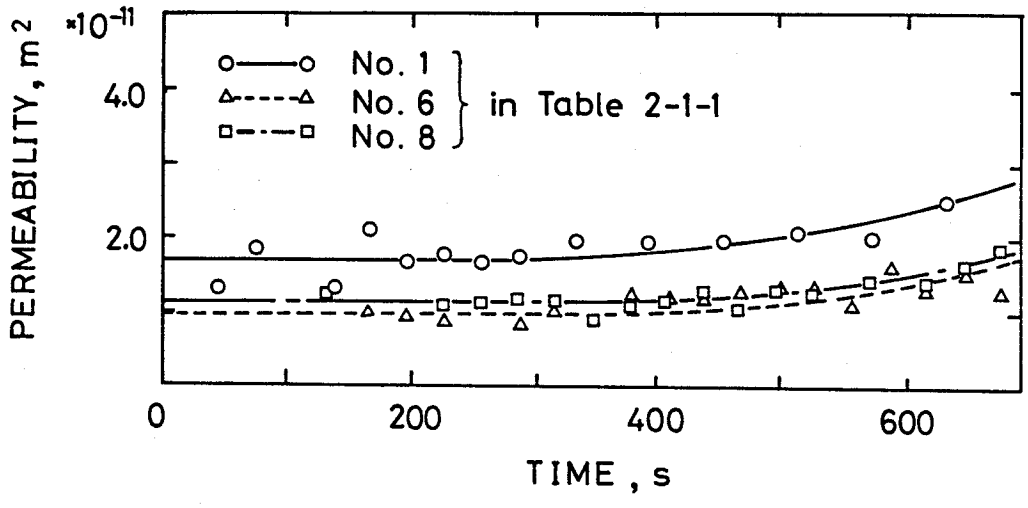


図 2-1-7　シリーズＡ試料で柱状デンドライトに垂直に水溶液を流して測定された透過率の時間変化。

表 2-1-1　柱状デンドライトに垂直な流れに関するデータ。

No.	series	d_1 (μm)	d_2 (μm)	C (wt%)	T (K)	f_L	ψ	K (m^2)
1	A	420	115	70.0	326	0.374	0.82	1.69×10^{-11}
2	A	420	115	60.0	356	0.544	0.80	3.80×10^{-11}
3	A	420	115	50.0	343	0.630	0.79	5.34×10^{-11}
4	A	420	115	80.0	343	0.268	0.71	4.25×10^{-12}
5	A	420	115	80.0	363	0.295	0.79	−
6	A	420	115	70.0	325	0.374	0.78	9.73×10^{-12}
7	A	420	115	70.0	366	0.441	0.91	1.78×10^{-11}
8	A	420	115	70.0	345	0.397	0.86	1.15×10^{-11}
9	A	420	115	60.0	337	0.503	0.88	1.95×10^{-11}
10	A	420	115	50.0	334	0.609	0.82	4.29×10^{-11}
11	A	420	115	80.0	345	0.272	0.84	3.47×10^{-12}
12	B	320	90	60.0	333	0.496	0.87	1.34×10^{-11}
13	B	320	90	70.0	350	0.407	0.82	3.03×10^{-12}
14	B	320	90	60.0	353	0.539	0.80	1.45×10^{-12}
15	B	320	90	50.0	331	0.604	0.92	2.29×10^{-11}
16	B	320	90	50.0	341	0.624	0.84	2.55×10^{-11}
17	B	320	90	80.0	353	0.282	0.81	1.52×10^{-12}
18	B	320	90	60.0	332	0.494	0.87	1.19×10^{-11}
19	B	320	90	70.0	358	0.422	0.83	4.72×10^{-12}
20	C	420	90	60.0	353	0.539	0.79	1.44×10^{-11}
21	C	420	90	80.0	347	0.274	0.82	2.24×10^{-12}
22	C	420	90	70.0	350	0.407	0.75	7.06×10^{-12}
23	C	420	90	70.0	328	0.375	0.83	6.64×10^{-12}
24	C	420	90	80.0	331	0.258	0.82	1.84×10^{-12}
25	C	420	90	50.0	338	0.616	0.81	3.00×10^{-11}
26	C	420	90	60.0	351	0.532	0.85	1.48×10^{-11}
27	C	420	90	70.0	325	0.372	0.83	6.11×10^{-12}
28	C	420	90	60.0	328	0.490	0.79	1.52×10^{-11}
29	C	420	90	50.0	353	0.658	0.86	3.48×10^{-11}
30	C	420	90	75.0	331	0.320	0.75	3.92×10^{-12}

（　次ページへ続く　）

表 2-1-1 （ 続き ）

d_1 ： デンドライト１次枝間隔
d_2 ： デンドライト２次枝間隔
C ： ボルネオール含有量
T ： 実験温度
f_L ： 液相率
ψ ： デンドライト間隙の　　融液の内、水溶液によって置換された率
K ： 透過率

表 2-1-2　柱状デンドライトに平行な流れに関するデータ。

No.	series	d_1 (μm)	d_2 (μm)	C (wt%)	T (K)	f_L	ψ	K (m^2)
1	A	420	115	70.0	326	0.374	0.73	8.89×10^{-12}
2	A	420	115	70.0	363	0.434	0.82	1.04×10^{-11}
3	A	420	115	70.0	342	0.393	0.81	7.17×10^{-12}
4	A	420	115	70.0	324	0.372	0.83	6.48×10^{-12}
5	A	420	115	80.0	355	0.284	0.82	4.12×10^{-12}
6	A	420	115	60.0	334	0.498	0.82	1.52×10^{-11}
7	B	320	90	60.0	348	0.525	0.87	1.33×10^{-11}
8	B	320	90	80.0	350	0.277	0.81	1.80×10^{-12}
9	B	320	90	60.0	333	0.496	0.77	1.29×10^{-11}
10	B	320	90	70.0	348	0.403	0.88	7.21×10^{-12}
11	B	320	90	70.0	350	0.407	0.91	7.83×10^{-12}
12	B	320	90	70.0	344	0.397	0.85	5.62×10^{-12}
13	B	320	90	60.0	335	0.500	0.86	1.11×10^{-11}
14	B	320	90	70.0	332	0.380	0.80	5.32×10^{-12}
15	B	320	90	75.0	348	0.339	0.85	3.27×10^{-12}
16	B	320	90	65.0	322	0.427	0.90	1.01×10^{-11}
17	B	320	90	65.0	322	0.427	0.88	8.98×10^{-12}
18	B	320	90	60.0	345	0.518	0.91	1.78×10^{-11}
19	B	320	90	60.0	345	0.518	0.83	2.04×10^{-11}
20	B	320	90	60.0	335	0.500	0.87	1.71×10^{-11}
21	B	320	90	60.0	325	0.486	0.93	2.10×10^{-11}
22	B	320	90	60.0	322	0.483	0.89	1.97×10^{-11}
23	C	420	90	60.0	347	0.524	0.96	3.07×10^{-11}
24	C	420	90	70.0	341	0.391	0.80	1.07×10^{-11}
25	C	420	90	60.0	333	0.496	0.82	2.21×10^{-11}
26	C	420	90	75.0	344	0.335	0.82	9.85×10^{-12}
27	C	420	90	60.0	344	0.517	0.88	2.79×10^{-11}
28	C	420	90	80.0	345	0.270	0.82	4.54×10^{-12}
29	C	420	90	70.0	357	0.422	0.72	1.78×10^{-11}
30	C	420	90	70.0	343	0.395	0.75	1.14×10^{-11}
31	C	420	90	70.0	345	0.399	0.79	1.18×10^{-11}
32	C	420	90	50.0	333	0.606	0.90	6.23×10^{-11}

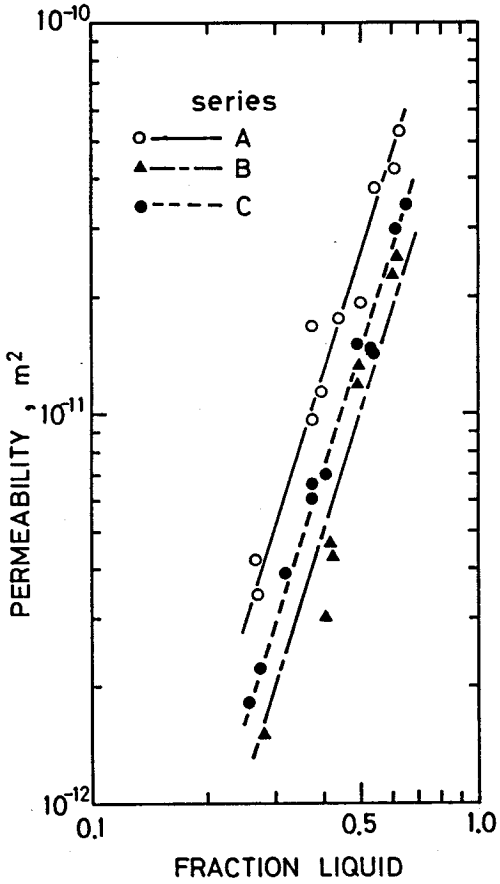


図 2-1-8 柱状デンドライトに垂直な流れに対する透過率。

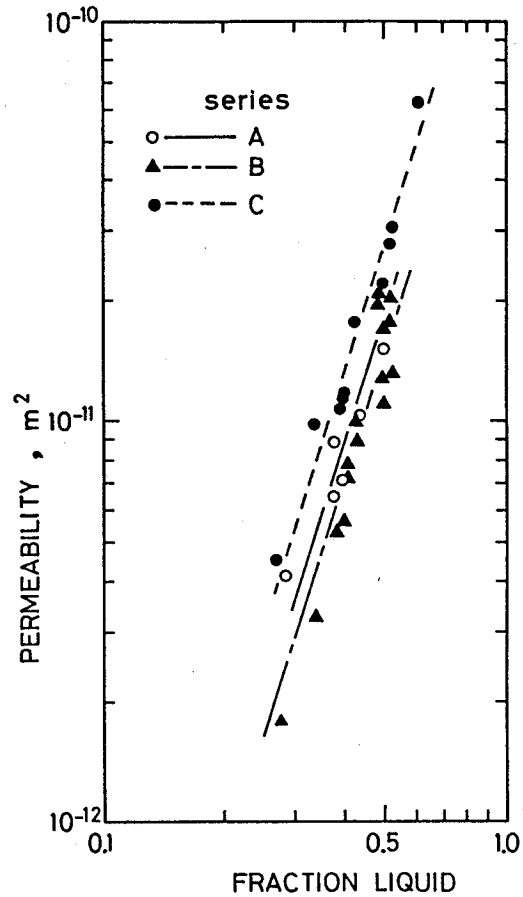


図 2-1-9 柱状デンドライトに平行な流れに対する透過率。

2－1－5 考察

2－1－5－1 ダルシーの式が適用できることの確認

ダルシーの式は、あるレイノルズ数の範囲でのみ成り立つ。多孔質体内の流れに関するレイノルズ数Reは次式で表わされる[7]。

$$Re = \frac{\rho V}{\mu S_v} \qquad (2-1-4)$$

ここで、ρは流れている液体の密度、Svは多孔質体の比表面積であり、単位体積の多孔質体に含まれる固体表面積の総和として定義される。レイノルズ数が臨界の値よりも大きくなると多孔質体内の圧力損失は急激に増加する。この臨界レイノルズ数は0.1～

７５とされている[8]。一方、レイノルズ数が極端に小さい範囲ではかけた圧力差の増加割合よりも流速の増加割合の方が大きい。そこで、本実験の条件下でダルシーの式が成り立つかどうかを確認する必要がある。

シリーズＢ試料を用い液相率が０．２６８であるとき、固体ボルネオールと平衡するボルネオール　－　パラフィン融液を柱状デンドライトに垂直に流して透過率を測定すると、2.11×10^{-12} ㎡　であった。一方、液相率が０．２８２のときに水溶液を柱状デンドライトに垂直に流すと、透過率が1.52×10^{-12} ㎡　であることが、表２－１－１のＮｏ．１７試料での測定結果から知られる。この両試料は同じ試料シリーズに属し液相率もほぼ同じであるので、比表面積も互いにほぼ等しい。従って、両者での液体の粘性係数、密度および流速を考慮すると（２－１－４）式から両者のレイノルズ数の比は約２０となる。このようにレイノルズ数が大きく異なるにもかかわらず両者の透過率が実質的に同じであることから、この両者に対してダルシーの式が成り立つと言える。次に、表２－１－１のＮｏ．１７試料でのレイノルズ数を求める。Ｎｏ．１７試料の液相率は共晶分率にほぼ等しいので、室温におけるデンドライトと共晶間の界面の面積として比表面積を次式[9、10]から算出した。

$$S_v=2N_L \qquad (2-1-5)$$

ここで、N_Lは試料断面上に引いた単位長さの直線がデンドライトと共晶の間の界面とつくる交点の数である。比表面積は3.6×10^{-4} m^{-1}と求められ、（２－１－４）式からレイノルズ数は7.5×10^{-4}となった。このレイノルズ数は本実験での最も小さい値の一つである。従って、レイノルズ数が7.5×10^{-4}から０．１の範囲ではダルシーの式が成り立つ。本実験での最大のレイノルズ数は表２－１－１に示すＮｏ．２試料に対する値であり、2×10^{-2} となった。これは０．１よりも十分小さい。以上のことから、本実験範囲ではダルシーの式が成り立つ。

２－１－５－２　流れが均一であることの確認

透過率を測定する際に最も重要なことの１つに、試料内での流れが均一で優先流路が形

成されないことが挙げられる。本実験では、次の２点により流れの均一性を確認した。

（１）赤く着色した水溶液を流し始めると、試料下端から上端へ向かって試料が赤く着色されていく。もし、赤く着色された優先流路が視認された場合には、その試料に関する測定データを棄却した。

（２）（１）の方法で棄却された試料の液相置換率ψ（デンドライト間隙のボルネオール　－　パラフィン融液の内、水溶液によって置換された率）は常に０.６よりも小さかった。この事実は、一旦優先流路が形成されると、デンドライト間隙のボルネオール　－　パラフィン融液は流れずに 試料内に残留することを意味する。このような理由で、ψが０.７よりも小さい試料に関するデータは棄却した。

（３）流動開始後の時間に対して透過率をプロットしたときに初期に値が一定となる段階がない試料では、流動初期から優先流路が形成されたとみなしてデータを棄却した。

２－１－５－３　従来の測定値との比較

現在までに報告されている透過率と液相率の関係を、本研究で得られた結果と共に組織の粗さを無視して図２－１－１０に示す。研究者によって透過率の値にかなりの差異が見られる。既に述べたように、試料作製に多くの不備な点がある Ａｐｅｌｉａｎ ら[1]、および Ｐｉｗｏｎｋａ と Ｆｌｅｍｉｎｇｓ[2]の測定値は本実験結果よりもかなり小さい値を示し、高橋ら[4]の結果はさらに小さい値を示した。これは、試料上面が気体に接していたためである。本研究での予備実験によると、柱状デンドライトが鉛直方向を向いたシリーズＢのボルネオール　－　パラフィン試料を液相率が０.４８４となる温度に保ち、その上面が大気に接した状態でデンドライト間隙の融液に１０２ mm H_2Oの吸引力を鉛直下向きに加えても、融液は流下しなかった。これは、融液の表面張力による毛管圧がデンドライト間隙の融液に働き、その流れを阻害するためである。

Ｓｔｒｅａｔ と Ｗｅｉｎｂｅｒｇ[5]は、鉛　－　錫合金の柱状デンドライトに平行に固体と平衡する組成の融液を流して透過率を測定した。液相率を０.１９の一定に保ったが、１次および２次枝間隔をそれぞれ２８ μm から１７５ μm へ、および２３ μm から８１ μm へと変化させた。彼らは個々の試料について流れの均一性を確認しており、得られた透過率の値は正確である。この測定結果を重回帰すると、透過率K_pは次式で表

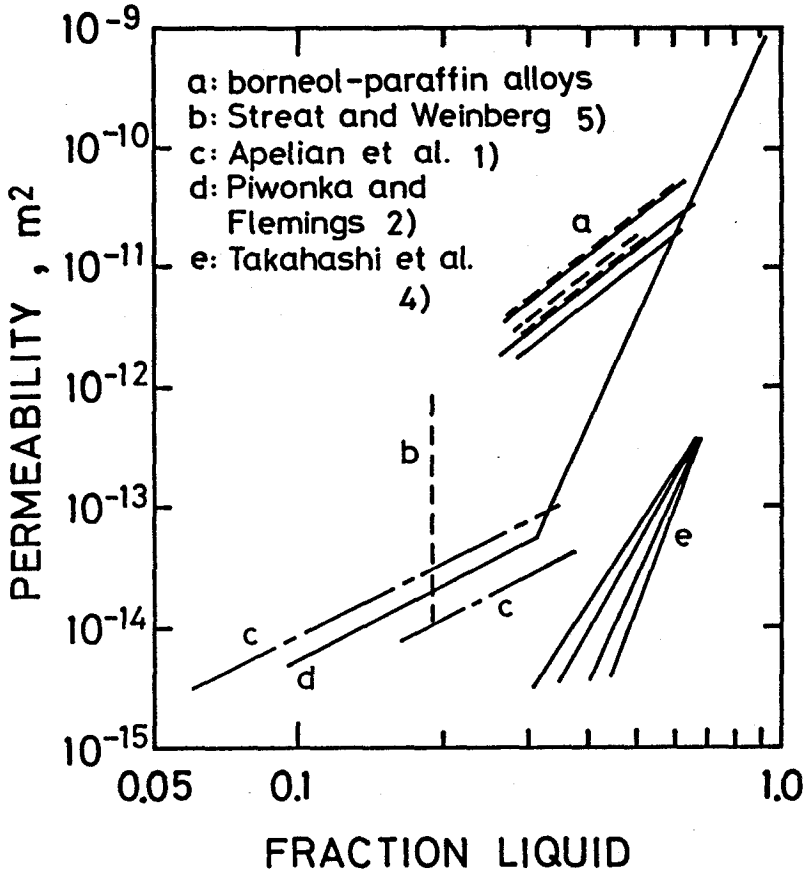


図 2-1-10　現在までに報告されている透過率と本研究で得られた柱状デンドライト組織に対する透過率の比較。

わされる。

$$K_P = 1.8 \times 10^{-13} \cdot d_1^{2.5} \cdot d_2^{-0.8} \quad (f_L = 0.19) \qquad (2-1-6)$$

ただし、1次枝間隔を、柱状デンドライトに垂直な試料断面上で隣り合う柱状デンドライトから互いに平行に伸びた2次枝の間隔として測定しており、本研究での測定方法と異なる。従って、（2－1－6）式を求めるに当たり、彼らが測定した1次枝間隔を$\sqrt{2}$倍した。（2－1－6）式を用いて彼らの透過率の値を2次枝間隔が81 μm の場合に換算した結果を図2－1－11に示す。図には、本研究で得られた（2－1－3）式でd_2＝81μm、f_L＝0.19としたときの透過率と1次枝間隔の関係も実線で示した。両者は極めてよく一致しており、ボルネオール － パラフィン試料で得られた透過率の値が金

属にも適用できることが確かめられる。また、（２－１－３）式は本研究よりもさらに小さい１次枝間隔に対しても成り立つことがわかる。

２－１－５－４　デンドライト間隙での流れに対するモデル

柱状デンドライトに平行にデンドライト間隙を液体が流れる場合、デンドライト間隙は円管の集合体として取り扱われてきた。そのため透過率は液相率の２乗に比例する[2,11]ことになり、本研究結果と合致しない。既述のように、デンドライト間隙の流路断面は、流れが柱状デンドライトに平行であってもスリット形状を有する。このモデルに基づくと透過率は液相率の３乗に、また、デンドライト枝間隔ｄの２乗に比例し、次式が成り立つ

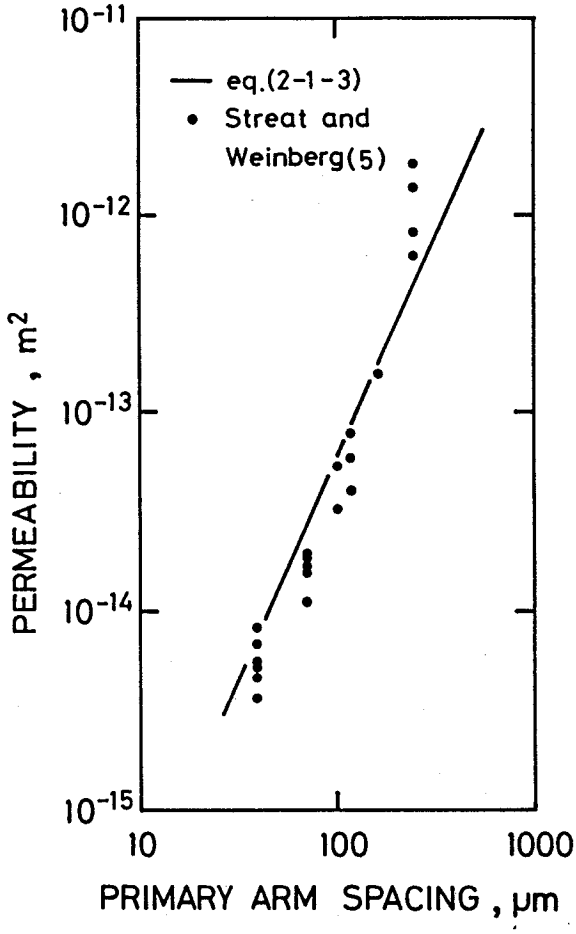


図　2-1-11　柱状デンドライトに平行な流れに対する透過率におよぼす１次枝間隔の影響。
２次枝間隔を８１　μm 、液相率を０．１９とした。

（付録参照）。

$$K \propto f_L^3 \cdot d^2 \qquad (2-1-7)$$

この透過率の液相率依存性は本研究結果とよく一致し、モデルが妥当であることがわかる。一方、透過率とデンドライト枝間隔との関係は異方性を有するデンドライト形態に大きく影響される。液相率が約０.８以下では、隣接する柱状デンドライトから伸びてきた２ 次枝は互いに接する[12]。このために、液体を柱状デンドライトに垂直に流すと、大部分の液体は２次枝の間隙を流れる。２次枝間隔は１次枝間隔よりも相当に小さいために、透過率は後者よりも前者に大きく依存する。一方、液体が柱状デンドライトに平行に流れる場合には、（２－１－３）式からわかるように２次枝間隔が大きいと透過率は小さくなる。液相率と１次枝間隔を一定に保って２次枝間隔を大きくすると、２次枝は肥大化する。そのためにデンドライト間隙の流路断面積が減少し、透過率が減少するのであろう。

２－１－６　結言

柱状デンドライトから成る固液共存域の透過率を測定するための試料として、面心および体心立方晶系の金属と同様のデンドライト形態をとって凝固するボルネオール　－　パラフィン２成分有機物質が適当であることを見い出した。固液共存温度に保ったこの試料中に、少量の赤インクと２５ vol% の中性洗剤を含んだ水溶液を流して、透過率を測定した。得られた結果を次に示す。

（１）柱状デンドライトに垂直および平行な流れに対する透過率K_N、および、K_P (m^2) は次式で表わされる。

$$K_N = 8.8 \times 10^{-19} \cdot d_1^{1.3} \cdot d_2^{2.4} \cdot f_L^{3.2}$$
$$(0.26 \leqq f_L \leqq 0.66)$$

$$K_P = 6.2 \times 10^{-13} \cdot d_1^{2.2} \cdot d_2^{-1.7} \cdot f_L^{3.2}$$
$$(0.27 \leqq f_L \leqq 0.61)$$

ここで、d_1はデンドライトの１次枝間隔（ μm ）、d_2は２次枝間隔（ μm ）、f_Lは液相率である。

（２）透過率は液相率の約３乗に比例する。このことは、デンドライト間隙の流路がスリット形状で近似できることを示す。

（３）流れが柱状デンドライトに平行な場合には、２次枝間隔の増加に伴って透過率は減少する。これは、液相率と１次枝間隔を一定として２次枝間隔を大きくすると、２次枝が肥大化して流路断面積が減少するためであろう。一方、流れが柱状デンドライトに垂直な場合には、１次および２次枝間隔の増加で透過率は増大する。

【付録】

柱状デンドライトから成る固液共存域を、図２－１Ａ－１に示すように断面がスリット形状を有する流路の集合体であるとする。ここを流れる液体には、両端の圧力差に起因する力と粘性力が働く。定常状態ではこの両者は釣り合うので、次式が成り立つ。

$$\Delta P z = -\mu \frac{du}{dz} t L \qquad (2-1A-1)$$

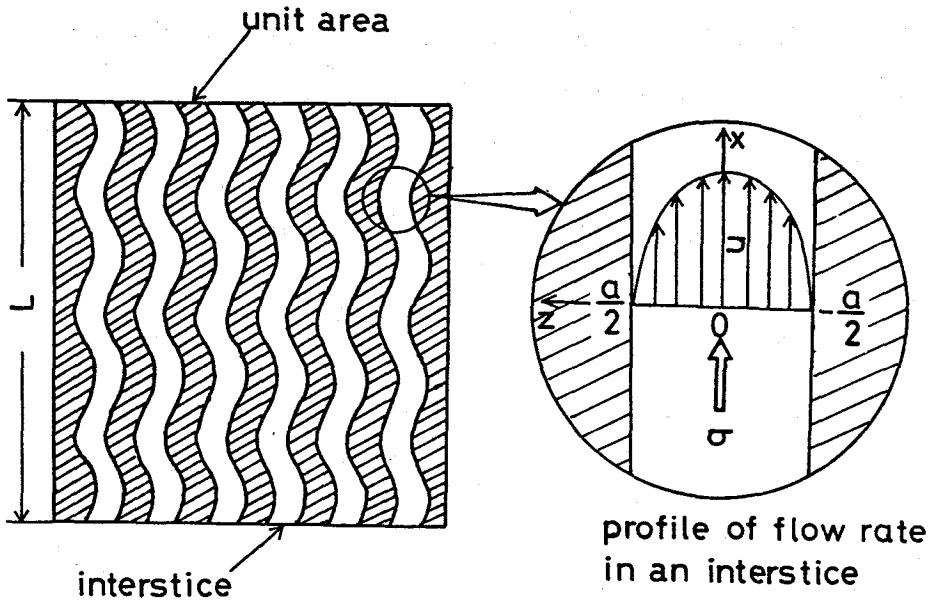


図 2-1A-1　柱状デンドライト間隙内の流れに対するモデル。

ここで、zはスリット状間隙の中心から測った距離、uはz＝zにおける流速、tは流路の折れ曲がり係数、Lは試料長さである。（2－1A－1）式をz＝a／2でu＝0となるように解くと間隙内での流速分布は次式で表わされる。

$$u = -\frac{\Delta P}{2\mu t L}\left(z^2 - \frac{a^2}{4}\right) \qquad (2-1A-2)$$

ここで、aは間隙の幅である。単位時間に一つの間隙を流れる液体の量qは

$$q = 2\int_0^{\frac{a}{2}} u\,dz$$

$$= \frac{a^3}{12\mu t}\frac{\Delta P}{L} \qquad (2-1A-3)$$

で与えられる。従って、試料を流れる液体の空塔速度vは

$$v = nq$$

$$= \frac{na^3}{12\mu t}\frac{\Delta P}{L} \qquad (2-1A-4)$$

となる。ここで、nは単位面積の試料断面に含まれる間隙の数である。試料の液相率f_Lは次式で表わされる。

$$f_L = atn \qquad (2-1A-5)$$

ここで

$$n = \frac{1}{\lambda} \qquad (2-1A-6)$$

であり、λは隣り合う間隙間の距離である。（2－1A－4）～（2－1A－6）式から

$$V = \frac{f_L^3 \lambda^2}{12 t^4 \mu} \frac{\Delta P}{L}$$

$$= \frac{K}{\mu} \frac{\Delta P}{L} \qquad (2-1A-7)$$

となる。これより

$$K = \frac{f_L^3 \lambda^2}{12 t^4} \qquad (2-1A-8)$$

が得られる。dをデンドライト枝間隔とすると　$\lambda \propto d$　であるので

$$K \propto f_L^3 d^2 \qquad (2-1A-9)$$

なる関係が得られる。

２－２節　　粒状晶から成る固液共存域の透過率

２－２－１　緒言

前節では柱状デンドライトから成る固液共存域の透過率について述べた。金属の凝固組織の代表的なものは柱状晶組織と等軸晶組織である。等軸晶から成る固液共存域の透過率はＡｐｅｌｉａｎら[1]によってアルミニウム　－　４ wt% シリコン、および、アルミニウム　－　４ wt% シリコン　－　０.２５ wt% Ｔｉ合金について調べられた。しかし、前節で指摘したように彼らの実験方法を検討すると、試料中に優先流路が形成されたと考えられるので、測定値の信頼性には問題がある。

本節では、ボルネオール　－　パラフィン２成分有機物質を用い、等軸晶の中でも粒状晶から成る固液共存域の透過率を測定した結果について述べる。

２－２－２　実験方法

内径３６ mm で長さが１００ mm 、３０ mm 、および３５ mm の３つのガラス容器を前節と同様の方法で組み合わせて、上部開放の容器をつくった。この容器内にボルネオールとパラフィンを所定の配合比で装入し、加熱溶解した。引き続いての空冷中に、初晶ボルネオール晶出時から試料を1.2×10^2～2.4×10^2 s 間攪はんして粒状晶から成るスラリーを得た。　ガラス容器内のスラリーをそのまま空冷凝固させる場合もあるが、大部分は、液相率が０.６６となる温度に加熱した電気炉内に移しそこで冷却させた。この際、ガラス容器底部を水に浸漬して冷却させた。この処置は、試料内に温度勾配をつけて鋳巣の発生を防ぐためである。得られた凝固材を直径３０ mm 、長さ２０ mm に加工し、内径３０ mm 、長さ２０ mm のガラス筒に取りつけて透過率測定用容器に入れた。実験装置および測定手順は前節と同じである。試料のボルネオール含有量は６０、６５、７０、８０ wt% であり、実験温度は３２２～３４７Ｋとした。従って、液相率は０.２７０～０.５２３である。固液共存状態となった試料中に、前節と同様に赤インクで着色し２５ vol% の中性洗剤を含む水溶液を流して、その流速と圧力勾配からダルシーの式を用いて透過率を算出した。実験前の試料の組織を知るために、透過率測定用試料に接した凝固材の上部および下部から組織観察用試片を切り出した。前節と同様に組織を顕出したが、こ

こでは組織を定量的に調べる必要上、試料表面に極力凹凸が形成しないようにした。そのために試料表面の共晶部分を熱風で融解する操作を行なわなかった。単位体積の試料中に含まれる初晶ボルネオール粒子の表面積として定義される比表面積S_vを（２－１－５）式から求めた。試料面上で、 初晶ボルネオール粒子間に存在する共晶領域の中央に沿って仮想的な結晶粒界を考え、その結晶粒の平均直径ｄを次式[13]から求めた。

$$d = 1.74\,\bar{\ell} \qquad (2-2-1)$$

ここで、$\bar{\ell}$ は試料面上に引いた直線が、仮想的な結晶粒界によって切られる切片の平均長さである。比表面積、および仮想的な結晶粒径の測定は室温で行なった。

２－２－３　実験結果

２－２－３－１　試料のミクロ組織

ボルネオールを６０ wt% 含んだボルネオール　－　パラフィン凝固材のミクロ組織を図２－２－１に示す。黒い粒状の部分が初晶ボルネオールであり、白っぽい領域が共晶であ

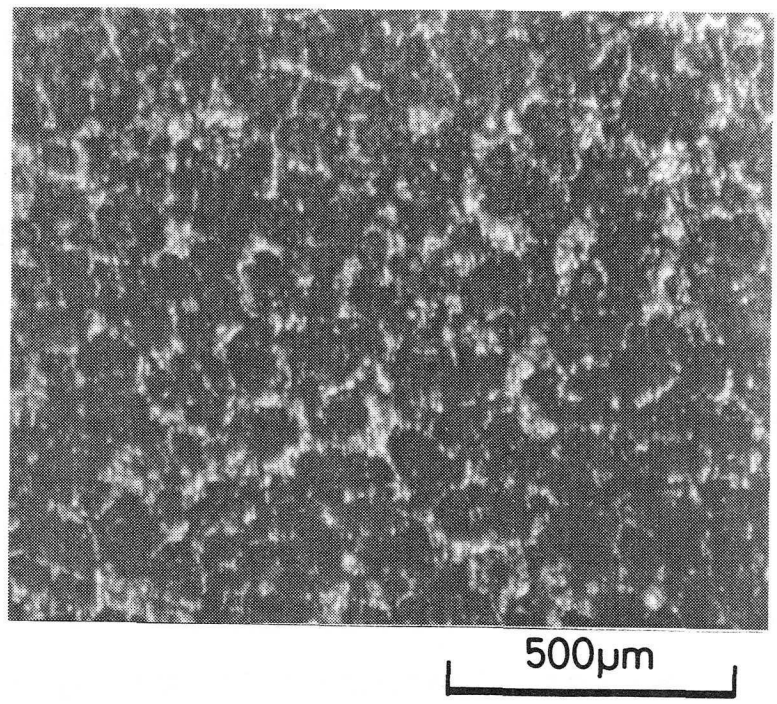


図　2-2-1　６０ wt% のボルネオールを含有するボルネオール　－　パラフィン試料の流動実験前のミクロ組織。

る。仮想的な結晶粒径は、透過率測定用試料に接した凝固材上部の方が下部よりも　14～22%大きく、比表面積は17～19%小さい。透過率測定用試料中でのこれらの値を、上部、下部の平均値として求める。ボルネオールを60、65、70、80 wt% 含有する試料での平均の結晶粒径は、それぞれ、179、178、192、174 μm であり、比表面積はそれぞれ3.87×10^4、3.96×10^4、4.06×10^4、　3.91×10^4 m^{-1} である。

2－2－3－2　透過率測定結果

実験データを表2－2－1に、また、透過率を液相率に対して両対数で図2－2－2に示す。液相率が0.523のNo.7試料のデータ点を除くと全データ点は一直線上に乗り、次の回帰式が成り立つ。

$$K_G = 1.6\times10^{-10}\cdot f_L^{3.3}$$

$$(0.27 \leq f_L \leq 0.48) \qquad (2-2-2)$$

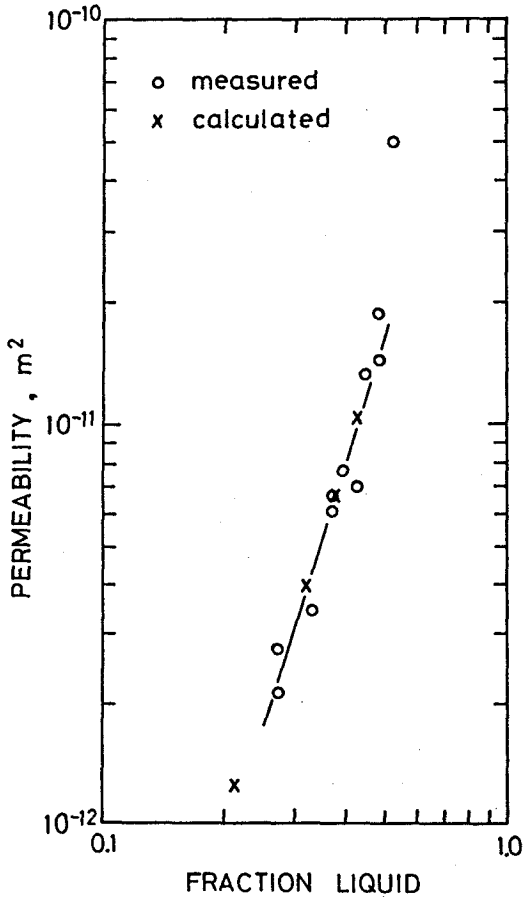


図　2-2-2　透過率の液相率依存性。

表 2-2-1　実験データ

No.	C (wt%)	T (K)	f_L	ψ	K (m^2)
1	75.0	340	0.330	0.86	3.45×10^{-12}
2	60.0	322	0.482	0.89	1.44×10^{-11}
3	70.0	323	0.369	0.86	6.10×10^{-12}
4	70.0	344	0.393	0.87	7.71×10^{-12}
5	65.0	323	0.428	0.83	7.01×10^{-12}
6	80.0	343	0.270	0.95	2.76×10^{-12}
7*	60.0	347	0.523	−	−
8	80.0	346	0.273	0.86	2.15×10^{-12}
9	60.0	322	0.482	0.83	1.88×10^{-11}
10	65.0	339	0.449	0.83	1.32×10^{-11}
11	70.0	323	0.369	0.83	6.68×10^{-12}

＊ ： 固相流動発生
C ： ボルネオール含有量
T ： 実験温度
f_L： 液相率
ψ ： 粒状晶間隙のボルネオール − パラフィン融液の内、水溶液によって置換された率。
K ： 透過率

ここで、K_Gは透過率（m^2）であり、f_Lは液相率である。液相率が０．５２３の試料では、固体が液体と共に移動するいわゆる固相流動が生じ、測定された透過率は（２－２－２）式から予想される値よりも大きい。

２－２－４　考察

２－２－４－１　ダルシーの式が適用できることの確認

（２－１－４）式で表わされるレイノルズ数が7.5×10^{-4}～０．１の範囲でダルシー

の式が成り立つことを前節で示した。本研究でのレイノルズ数は、最小が4.1×10^{-4}であり、最大は2.3×10^{-3}である。表2－2－1に示したNo.7試料を除く10試料の内、No.3、4、5、8試料のレイノルズ数は7.5×10^{-4}よりも小さい。しかし、レイノルズ数が7.5×10^{-4}よりも大きい他の6試料に対する回帰直線上にこれら4試料のデータ点が乗ることから、本研究での全試料（No.7試料を除く）でダルシーの式が成り立つと言える。

2－2－4－2　コゼニー　－　カルマンの式による透過率の算出

本研究の目的の一つは、粒状晶から成る固液共存域の幾何学的な諸量からその透過率を知ることである。多孔質体内を液体が層流で流れる場合にはダルシーの式が成り立つ。一方、その空塔速度vは、次のコゼニー　－　カルマンの式[14]によっても表わされる。

$$V = \frac{\varepsilon^3}{\mu k S_V^2}\frac{\Delta P}{L} \qquad (2-2-3)$$

ここで、kはコゼニー　－　カルマン定数、εは空孔率（本研究では液相率に等しい）である。ダルシーの式とコゼニー　－　カルマンの式から、透過率は次式のようになる。

$$K = \frac{\varepsilon^3}{k S_V^2} \qquad (2-2-4)$$

等方的な多孔質体では、それが同一の直径の球、種々の直径の球、あるいは屈曲した線材のように球からかけ離れた形状を持つ粒子から成るいずれの場合でも、コゼニー　－　カルマン定数は5.0の値をとることが知られている[7,14,15]。しかし、この値は　un－consolidated　particles　から成る多孔質体についてのものであり、本研究で対象とするような粒状晶から成る固液共存域について，同じ定数の値が成り立つか否かを調べる必要がある。

コゼニー　－　カルマンの式は、多孔質体が円管の集合体であるという仮定に基づいて導かれた。このモデルによると、透過率は液相率の2乗に比例する[2,11]。　一方、固液共存域をスリット状の断面を持つ間隙の集合体と考えると、透過率は液相率の3乗に比例

することを前節で示した。本節での測定結果は、粒状晶から成る固液共存域に対して後者のモデルが妥当であることを示している。従って、コゼニー　ー　カルマン定数の値を調べる前に、（２－２－４）式の関係が後者のモデルからも導かれることを確認しなければならない。

固液共存域が幅ａのスリット状断面を持つ間隙から成り立っているとする。このスリットを単位時間に流れる液体の流量ｑは次式で表わされる。

$$q = \frac{a^3}{12\mu}\frac{\Delta P}{L} \qquad (2-2-5)$$

ｑをａで割ると、平均流速Ueが得られる。

$$Ue = \frac{a^2}{12\mu}\frac{\Delta P}{L} \qquad (2-2-6)$$

液体の空塔速度ｖを間隙内の平均流速Ueと関連づける際に、次の２点を考慮しなければならない[7]。まず、流路断面積の総和は試料断面積と液相率 f_L の積となること、次に、流路は試料長さ方向に曲がりくねっているので、その長さLeは試料長さよりも長いことである。Ueは次式で表わされる。

$$Ue = \frac{v}{f_L}\frac{Le}{L} \qquad (2-2-7)$$

動水半径mは流路の断面積をその周長で割った値であり、幅がａのスリット状の流路に対しては

$$m = \frac{a}{2} \qquad (2-2-8)$$

となる。あるいは、動水半径は流路の体積をその内側表面積で割った値としても表わされるので、次式が成り立つ。

$$m = \frac{f_L}{S_V} \qquad (2-2-9)$$

（2－1－1）式と（2－2－6）～（2－2－9）式から

$$K = \frac{f_L^3}{k' S_V^2} \qquad (2-2-10)$$

ここで

$$k' = 3\left(\frac{L_e}{L}\right)$$

である。従って、スリット状の断面を持つ間隙から成る固液共存域の透過率も、液相率の３乗に比例し、比表面積の２乗に反比例するという（２－２－４）式によって表わされることが確かめられた。

比表面積が既知の４つの試料の透過率を、（２－２－４）式でｋ＝５.０として算出した。用いた比表面積は室温で測定した値であるので、液相率としても共晶分率を用いた。得られた透過率を図２－２－２に×印で示す。透過率の値の計算値と実測値の一致が極めて良いことから、粒状晶から成る固液共存域の透過率は、（２－２－４）式でｋ＝５.０として求められることがわかった。

２－２－４－３　固相流動

固液共存域内を液体が流れる場合、固体が網目構造を保つことのできる液相率は、流速や液体の粘性係数のほかに、固体の強度、形状、大きさに依存する。柱状デンドライトから成る固液共存試料では液相率が高いと優先流路は容易に形成されるが、網目構造が全体として破壊される固相流動は、その実験条件範囲では見られない。しかし、粒状晶試料では、液相率が０.５２３で固相流動が生じる。本研究では固相流動が起こりやすいことを予想していたので、同一液相率における柱状晶試料の透過率測定時よりも流速を小さくしている。それにもかかわらず上記の結果が得られた事実は、粒状晶組織の方が柱状晶組織よりも固相流動を起こしやすいことを意味する。

2－2－5　結言

ボルネオール　－　パラフィン２成分有機物質を用いて、粒状晶から成る固液共存域の透過率を測定した。結晶粒径は約１８０ μm である。得られた結果を以下に述べる。

（１）透過率K_Gは次式で表わされる。

$$K_G = 1.6 \times 10^{-10} \cdot f_L^{3.3} \qquad (0.27 \leqq f_L \leqq 0.48)$$

K_Gの単位は m^2 であり、f_Lは液相率である。透過率が液相率の約３乗に比例するという事実は、試料内の流路がスリット状の断面を持つ間隙とみなせることを意味する。

（２）比表面積の測定値を用いてコゼニー　－　カルマンの式から算出した透過率の値は、実測値と極めて良く一致する。

（３）液相率が０.５２３の試料では、固相流動が生じる。

〔参考文献〕

(1) D.Apelian,M.C.Flemings and R.Mehrabian : Metall.Trans.,5(1974),2533.

(2) T.S.Piwonka and M.C.Flemings : Trans.Metall.Soc.AIME , 236(1966),1157.

(3) 高橋忠義、工藤昌行、吉年慶一 : 日本金属学会誌, 43(1979),1086.

(4) 高橋忠義、工藤昌行、永井慎一 : 鉄と鋼, 68(1982),623.

(5) N.Streat and F.Weinberg : Metall.Trans.,7B(1976),417.

(6) K.A.Jackson and J.D.Hunt : Acta Metall.,13(1965),1212.

(7) P.C.Carman : Trans.Inst.Chem.Eng.,15(1937),150.

(8) A.E.Scheidegger : "The Physics of Flow through Porous Media", Univ.of Toronto Press,(1974),154.

(9) C.S.Smith and L.Guttman : Trans.Metall.Soc.AIME,107(1953),81.

(10) E.E.Underwood : "Quantitative Microscopy",McGraw-Hill,New York,(1968),77.

(11) N.Streat and F.Weinberg : Metall.Trans.,5(1974),2539.

(12) 岡本平 : 鉄と鋼, 58(1972),1302.

(13) A.W.Thompson : Metallography, 5(1972),366.

(14) P.C.Carman : J.Soc.chem.Industr.,57(1938),225.

(15) P.C.Carman : J.Soc.chem.Industr.,58(1939),1.

第 3 章　円柱鋳物の凝固における融液流動とマクロ偏析

3－1　緒言

マクロ偏析を予測しそれを改善するために、融液の流れを考慮した凝固のコンピューターシミュレーションが近年盛んに行なわれている[1-4]。Ｒｉｄｄｅｒ ら[3]は、バルク融液の流れと固液共存域内の流れを結合させ、ＥＳＲを模擬した鋳塊のマクロ偏析を計算した。Ｆｕｊｉｉら[2]は、固液共存域内での融液の運動方程式とエネルギー保存則を連立させ 、チャンネル型偏析線の形成を低合金鋼の場合について研究した。Ｍａｐｌｅｓと Ｐｏｉｒｉｅｒ[4]は、チル面から水平方向に凝固が進行する鋳塊に生じるマクロ偏析を解析した。しかし、これらの研究では、あらかじめ測定あるいは仮定した液相線および固相線温度位置、あるいは固液共存域内での温度分布を基に解析がなされている。鋳物の形状が複雑になると凝固の進行を前以って知ることは困難であり、全凝固過程を計算してマクロ偏析を予測することが必要となる。

従来のほとんどの解析では、固液共存域内での流れに対する透過率を液相率のみの関数としていた。第２章で示したように、透過率は液相率だけでなくデンドライト枝間隔によっても変化する。Ｒｉｄｄｅｒ ら[3]は、透過率のデンドライト枝間隔依存性を考慮すると、計算によって求めたマクロ偏析が測定結果と良く一致することを示した。しかし、彼らの解析では、マクロ偏析に関する計算値と実測値が一致するように透過率を変化させている点に問題がある。

本章では、第２章に示した透過率を用いてアルミニウム － ４.５ wt% 銅合金鋳物が凝固するときの融液流動とマクロ偏析を計算し、マクロ偏析に関しては計算結果と測定結果を比較検討した。鋳物が凝固するときには、融液の流れ以外にもマクロ偏析に影響をおよぼす複雑な現象がいろいろと生じる。これらについても考察した。

3－2　解析

3－2－1　仮定

２元合金でのマクロ偏析を解析するにあたり、以下の仮定を置く。

（１）合金は柱状デンドライトとして凝固する。

（２）液体内での溶質輸送は対流のみによる。

（３）固体内での溶質の拡散はない。

（４）固液共存域内の微小体積要素中での液体濃度は均一である。

（５）固液界面での過冷は無視できる。従って、仮定（４）から固液共存域内では、微小体積要素中の液体濃度と固液界面の固体濃度は平衡状態図によって関連づけられる。

（６）形成された固体は移動しない。

（７）固体密度は一定である。

（８）微小体積要素の温度が共晶温度まで低下すると、その要素の凝固が完了するまで温度は変化しない。

３－２－２　解析に使用する式

解析で用いる記号を表３－１に示す。

バルク融液の流れはナビエ　－　ストークスの式に従う。

$$\rho_L \frac{D\vec{u}}{Dt} = \rho_L \vec{g} - \mathrm{grad}\,P + \mu \nabla^2 \vec{u} + \frac{\mu}{3}\,\mathrm{grad}\cdot\mathrm{div}\,\vec{u} \qquad (3-1)$$

右辺第４項は、液体自体の収縮に起因する項である。

固液共存域内の液体の流れはダルシーの式で表わされる。

$$\vec{u} = -\frac{K}{\mu f_L}\left(\mathrm{grad}\,P + \rho_L \vec{g}\right) \qquad (3-2)$$

柱状デンドライトに平行および垂直な流れに対する固液共存域の透過率は、それぞれ（２－１－２）式および（２－１－３）式で与えられる。ここで、柱状デンドライトの１次枝間隔を次式[5]から求める。

$$d_1 = A \cdot R^{-B} \qquad (3-3)$$

表 3-1　計算に用いた記号と値

A	（3－3）式の定数　（＝200 $\mu m \cdot K^{1/2} \cdot s^{-1/2}$）
B	（3－3）式の定数　（＝0．5）
C_L, C_S, C_E	液体、固体、共晶固体の溶質濃度
C_0	合金の溶質濃度　（＝4.5 wt%）
C_S	凝固が終了したときの平均溶質濃度
C_{PL}, C_{PS}	液体、固体の比熱
d_1, d_2	1次、2次枝間隔　（d_2＝50 μm）
f_L, f_S, f_E	液相率、固相率、共晶分率
g	重力加速度　（＝9.8 $m \cdot s^{-2}$）
H	溶融潜熱　（＝397.5 $kJ \cdot kg^{-1}$）
h	（3－8）式の定数　（＝26.3 $kg \cdot m^{-3} \cdot wt\%^{-1}$）
K_P, K_N	柱状デンドライトに平行および垂直な方向に対する透過率
k_0	アルミニウム　－　銅合金中での銅の平衡分配係数（＝0.172）
h_α	熱伝達係数
m	液相線勾配　（＝－3.39 $K \cdot wt\%^{-1}$）
P	圧力
R	冷却速度
S	要素側面の面積
T	温度
T_0	合金の液相線温度
t	時間
U	流速
V	要素の体積
Δx	節点と grid line の距離
β	（3－8）式の定数　（＝－0.3 $kg \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$）
μ	アルミニウム　－　銅合金融液の粘性係数（＝3×10^{-3} Pa・s）
ρ_L, ρ_S, ρ_E	液体、固体、共晶固体の密度
ρ_0	液相線温度での液体密度　（＝2440 $kg \cdot m^{-3}$）
λ	熱伝導率

計算によって求めた冷却速度は液相線温度直下で極めて小さい値となり、（３－３）式から求めた１次枝間隔は非常に大きくなる。従って、液相率が０.８になるときの冷却速度から１次枝間隔を算出する。液相率が０.８～１.０の範囲での透過率は、流れの方向に関係なく６×１０$^{-11}$ m^2 とする。この仮定は、隣り合う柱状デンドライトから成長する２次枝は液相率が０.７８～０.８４になると互いに接触するという岡本の報告[6]に基づいている。鋳物内の固定した位置における２次枝間隔は凝固の進行につれて広くなる[7-9]が、これを計算で考慮することは困難なため、本解析では２次枝間隔が５０ μm の一定値をとるとする。

固液共存域内でのエネルギー収支の式は、熱伝導、流れによる熱移動、凝固潜熱の発生を表わす項を含み、次式で与えられる。

$$(\rho_S f_S C_{PS}+\rho_L f_L C_{PL})\frac{\partial T}{\partial t}=\nabla\cdot\lambda\nabla T-\rho_L f_L C_{PL}\vec{u}\nabla T-\rho_S H\frac{\partial f_L}{\partial t} \qquad (3-4)$$

バルク融液内のエネルギー収支の式は次のようになる。

$$\rho_L C_{PL}\frac{\partial T}{\partial t}=\nabla\cdot\lambda\nabla T-\rho_L C_{PL}\vec{u}\nabla T \qquad (3-5)$$

固液共存域内での連続の式は次のようになる。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_S f_S+\rho_L f_L)=-\nabla\cdot\rho_L f_L\vec{u} \qquad (3-6)$$

また、バルク融液内では次のようになる。

$$\frac{\partial f_L}{\partial t}=-\nabla\rho_L\vec{u} \qquad (3-7)$$

液体の密度は組成と温度の関数であり、２元合金では次式で表わされる。

$$\rho_L = \rho_0 + h(C_L - C_0) + \beta(T - T_0) \qquad (3-8)$$

２元合金の固液共存域では、液体濃度と温度の間には次の関係が成り立つ。

$$T = T_0 + m(C_L - C_0) \qquad (3-9)$$

固液共存域内での溶質保存の式は、凝固の進行による濃度変化と流れによる溶質移動の項を含み、次式で表わされる。

$$\rho_L f_L \frac{\partial C_L}{\partial t} = \rho_S C_L (k_0 - 1)\frac{\partial f_L}{\partial t} - \rho_L f_L \vec{u} \nabla C_L \qquad (3-10)$$

バルク融液内での溶質保存の式は次のようになる。

$$\rho_L \frac{\partial C_L}{\partial t} = -\rho_L \vec{u} \nabla C_L \qquad (3-11)$$

３－２－３　計算方法

（３－４）式、（３－６）式、（３－８）～（３－１０）式を差分式に変換し連立させて解くと、固液共存域内での流速分布を表わす式が得られる。

$$\sum_j \overline{\rho_L f_L} u S_j \Big[\frac{\rho_{Si}(h+\beta m) C_{Li}(k_0-1)}{(1+\xi)(\rho_{Li}-\rho_S)\rho_{Li}} + \frac{(h+\beta m)(\bar{C}_L - C_{Li})}{(1+\xi)\rho_{Li}}$$

$$+ \frac{C_{PL}(\rho_{Li}-\rho_S) V_i}{\xi}(\bar{T} - T_i)$$

$$- \frac{(\rho_{Li}-\rho_S)(\rho_S f_{Si} C_{PS} + \rho_{Li} f_{Li} C_{PL}) V_i m (\bar{C}_L - C_{Li})}{\xi \rho_{Li} f_{Li}} - 1 \Big]$$

$$= \frac{\rho_{Li}-\rho_s}{\xi} V_i \sum_j \frac{S_j\,(T_j-T_i)}{\frac{1}{h_\alpha}+\frac{\Delta x_i}{\lambda_i}+\frac{\Delta x_j}{\lambda_j}} \qquad (3-12)$$

ここで、

$$\xi = \rho_s V_i \left[H + \frac{(\rho_s f_{si} C_{ps} + \rho_{Li} f_{Li} C_{pL})}{\rho_{Li} f_{Li}}\, m C_{Li} (k_0 - 1) \right]$$

$$\zeta = 1 + \frac{(h+\beta m)\,\rho_s C_{Li}(k_0-1)}{\rho_{Li}(\rho_{Li}-\rho_s)}$$

である。流速には、マーカーとセル法における表示法[10]を用いた。また、対流項には風上差分[11、12]を用いた。$\overline{\rho_L f_L}$, $\overline{C_L}$, $\overline{T}$ は風上での値である。（3－2）式の差分形を（3－12）式に代入すると、固液共存域内の圧力分布を表わす式が得られる。（3－12）式に相当するバルク融液内での式は（3－5）式、（3－7）式、（3－8）式、（3－11）式から得られる。

$$\sum_j \overline{\rho_L}\, u\, S_j \left[1 - \frac{h(\overline{C_L}-C_{Li})}{\rho_{Li}} - \frac{\beta(\overline{T}-T_i)}{\rho_{Li}} \right]$$

$$= \frac{\beta}{\rho_{Li} C_{pL}} \sum_j \frac{S_j\,(T_j-T_i)}{\frac{1}{h_\alpha}+\frac{\Delta x_i}{\lambda_i}+\frac{\Delta x_j}{\lambda_j}} \qquad (3-13)$$

バルク融液内の圧力分布を表わす式は（3－1）式と（3－13）式から得られる。

液体の流れによる圧力降下は、固液共存域内の方がバルク融液内よりもかなり大きい。このために、凝固前面を横切る流れはダルシーの式に従うとした。従って、凝固前面に接するバルク融液内の要素には、ナビエ － ストークスの式とダルシーの式を同時に適用した。

得られた圧力分布から、バルク融液内および固液共存域内の流速は（3－1）式、およ

表 3-2　計算に用いた物性値。

		密度 (kg・m⁻³)	熱伝導率 (W・m⁻¹K⁻¹)	比熱 (kJ・kg⁻¹・K⁻¹)
Al-4.5wt%Cu	液体	(3-8)式	138.1	1.088
	固体	2620	138.1	0.896
	共晶固体	3400	138.1	0.896
鋼		7200	33.5	0.711
断熱レンガ		670	0.163	0.837

び、（３－２）式を用いてそれぞれ計算され、続いて温度、液相率、液体の濃度が求められる。計算には前進差分法を用いた。鋳物内のある位置で凝固が終了すると、そこでの平均溶質濃度は次式から求められる。

$$\overline{C_S} = \frac{\rho_S \int_0^{1-f_E} C_S df_S + \rho_{SE} f_E C_E}{\rho_S (1-f_E) + \rho_{SE} f_E} \qquad (3-14)$$

計算に用いた条件は次の通りである。時刻ｔ＝０でバルク融液内に流れはなく、温度は均一で鋳込み温度に等しい。鋳型周囲の雰囲気は２９３Ｋとした。鋳型表面での液体の流速はゼロである。表３－１と表３－２に、使用した種々の値を示す。また、次に述べる方法で得られた鋳物のマクロ偏析を計算する際に、鋳物は鋳型側壁から中心へ向かって水平に成長した柱状晶から成ると仮定する。

３－３　実験方法

実験に使用した鋳型を図３－１（ａ）に示す。鋳型側面は内径９８ ㎜ 、肉厚５ ㎜ の鋼管であり、鋳型上部および下部は断熱レンガでできていて、鋳型キャビティの高さは１１０ ㎜ である。凝固を鋳型側面から中心軸へ向かって進行させ、また凝固時間を長くして対流を長時間持続させる目的で、鋳型中心軸に外径２５ ㎜ のアルミナ管製のパイプヒーターを取り付けた。パイプヒーターの温度はその表面に固定した熱電対で制御されており、鋳込み前には１０２３Ｋであった。凝固中の温度を測定するために鋳型キャビティ内、パイプヒーター表面、および鋳型外面には図３－１（ａ）に示すように、合計１０本の熱電対を取り付けた。

アルミニウム　－　４.５ wt% 銅合金溶湯を過熱度１０５Ｋで、溶湯上面が鋳型上部の断熱レンガに接触するまで鋳込んだ。得られた鋳物をその中心軸を含む面（縦断面）で切断し、研磨、腐食してマクロ組織を観察した。また、縦断面上の１５箇所から、マクロ偏析調査用の試料を６.５ ㎜ のドリルで採取した。次に、鋳物底面から２、４、６、および８ ㎝ の位置で鋳物を底面に平行な面（横断面）で切断し、各横断面のマクロ組織を観察した。

３－４　実験結果と計算結果

得られた鋳物の組織は、図３－２、図３－３から知られるように大部分は柱状晶から成っている。しかし、鋳物底部の中央近傍に等軸晶が、また鋳物上部には若干の羽毛状晶が見られる。計算では柱状晶が鋳型側壁から水平に成長すると仮定しているので、マクロ偏析の計算結果を実験結果と比較することは興味深い。

パイプヒーターの表面温度を、鋳物底面から１.５、５.０、および８.５ ㎝ の位置で測定する。これらの値を内挿あるいは外挿してパイプヒーター全長の温度分布を求め、温度の境界条件として用いる。計算に用いた要素分割を図３－１（ｂ）に示す。図３－４（ａ）にアルミニウム　－　銅合金の平衡状態図の一部を、また、図３－４（ｂ）にはアルミニウム　－　４.５ wt% 銅合金をその液相線温度以上から冷却するときの液体の密度変化を示す。図３－５は鋳物中心軸から２.２５ ㎝ 、底面から５ ㎝ の位置での冷却曲線である。タイムステップは０.０４ ｓ　とした。凝固開始後種々の時間における鋳物内

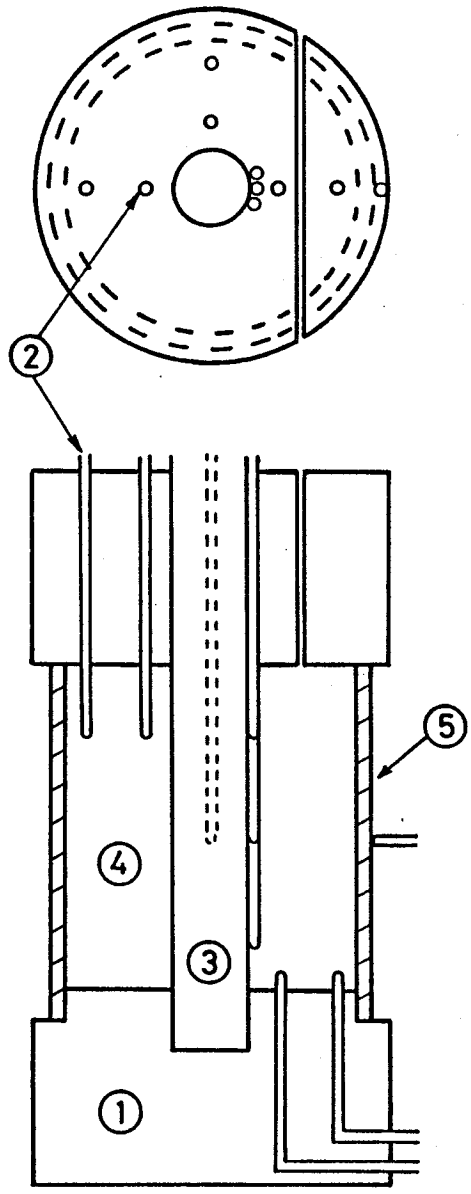


図 3-1(a)　鋳型

1：断熱レンガ、　2：熱電対、　3：パイプヒータ、
4：鋳型キャビティ、　5：鋼製鋳型

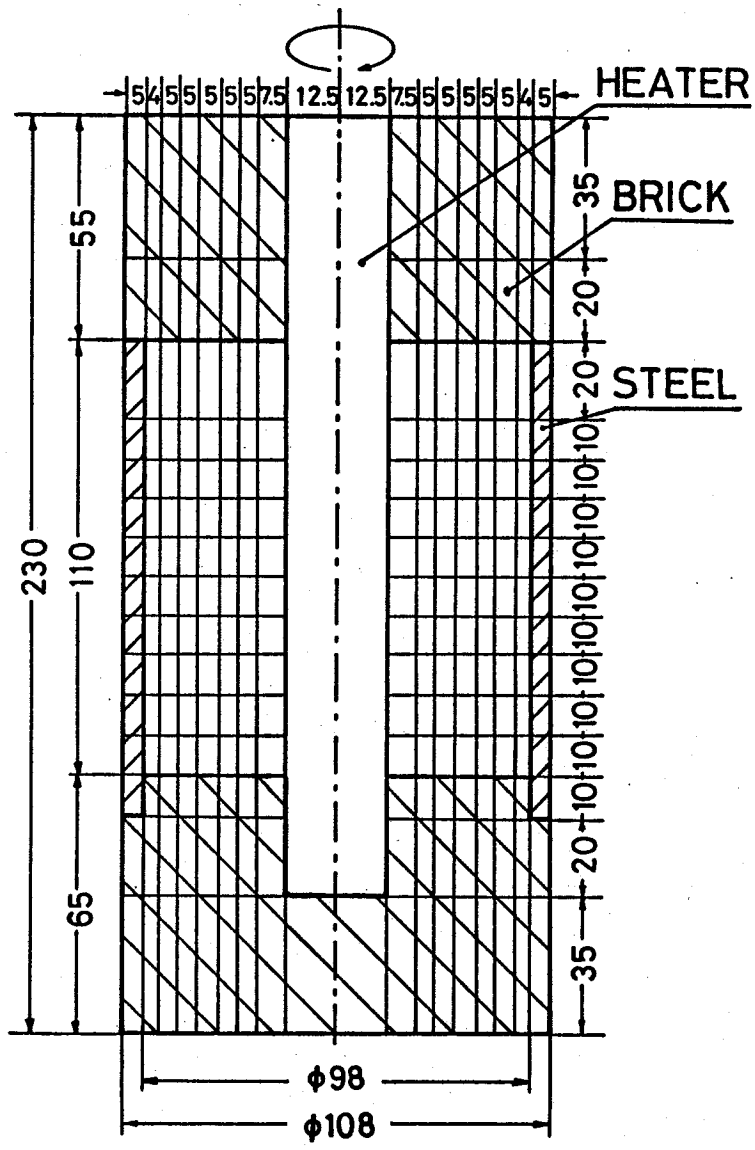


図 3-1(b)　計算に用いた要素分割。

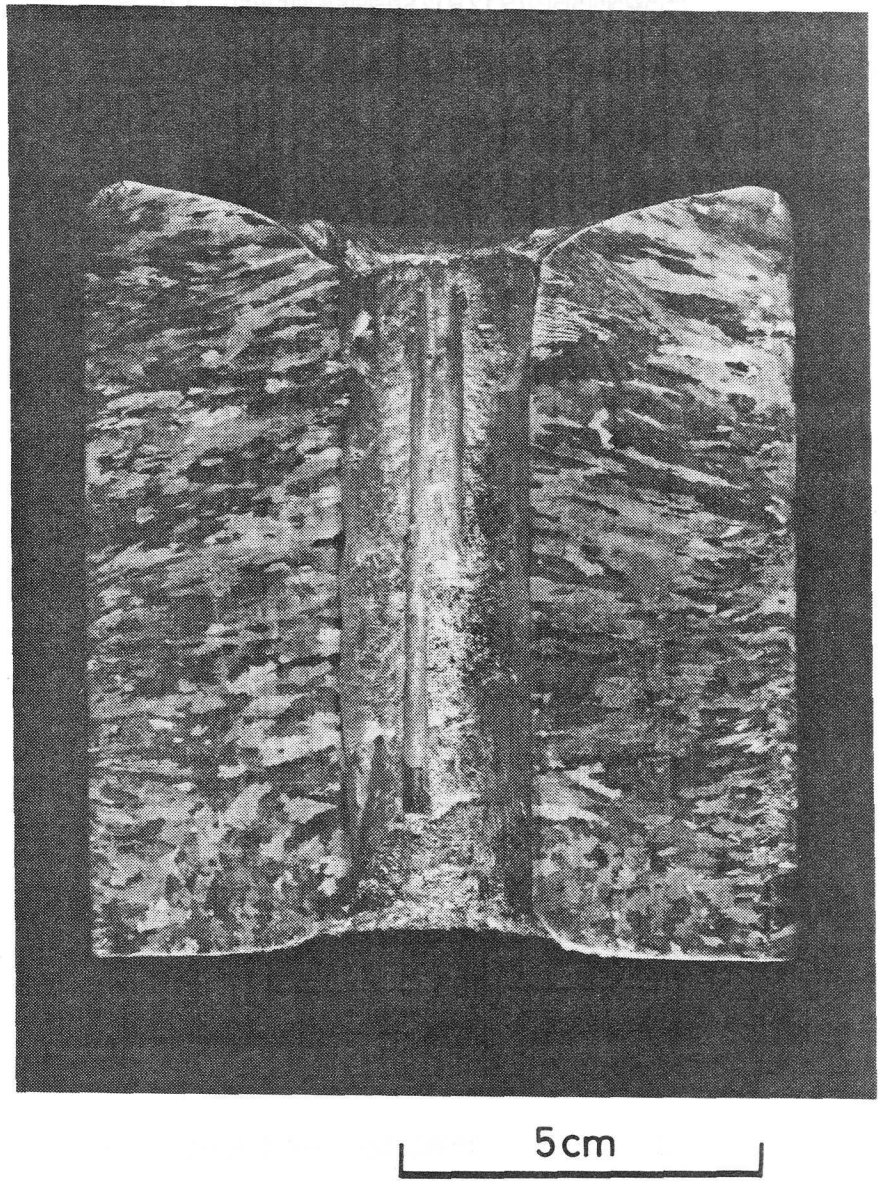


図 3-2　鋳物縦断面のマクロ組織。

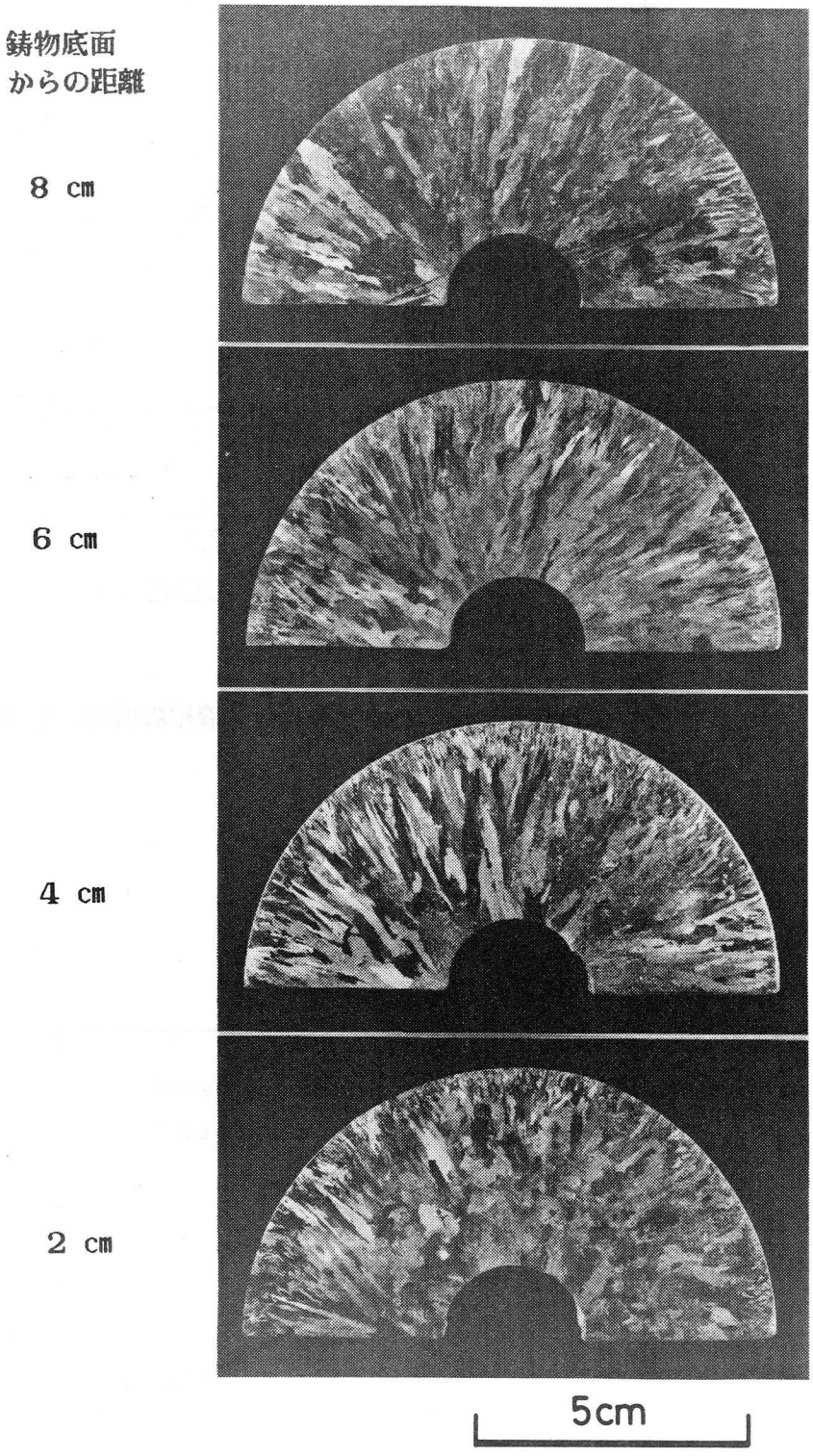


図 3-3　鋳物横断面のマクロ組織

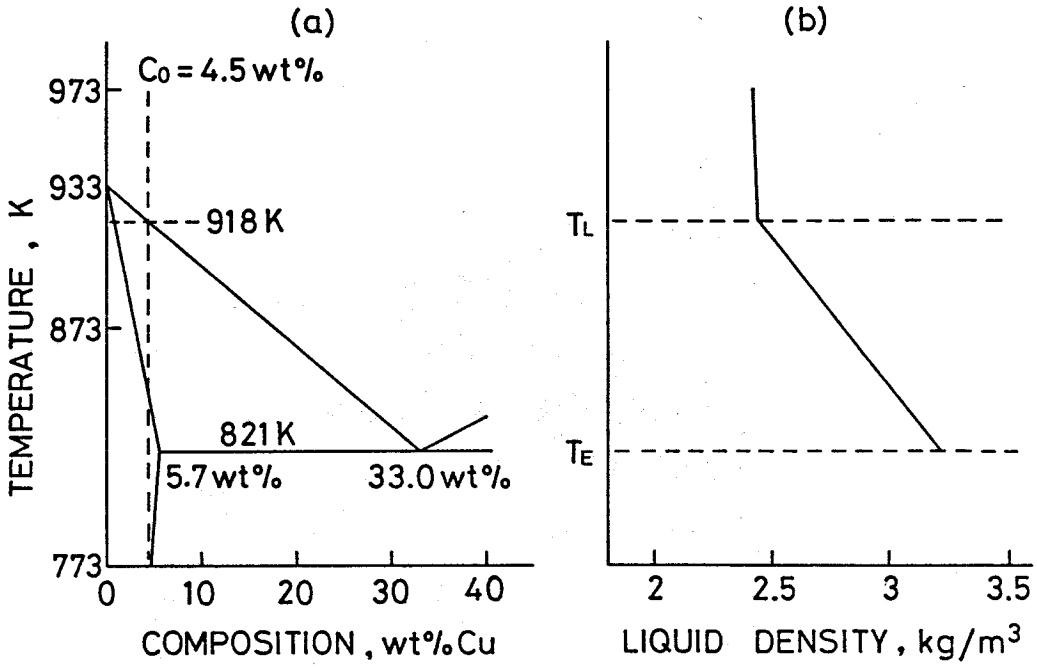


図 3-4 (a) アルミニウム － 銅合金の平衡状態図。
(b) アルミニウム － 4.5 wt% 銅合金を液相線温度以上から冷却するときの液体密度変化。

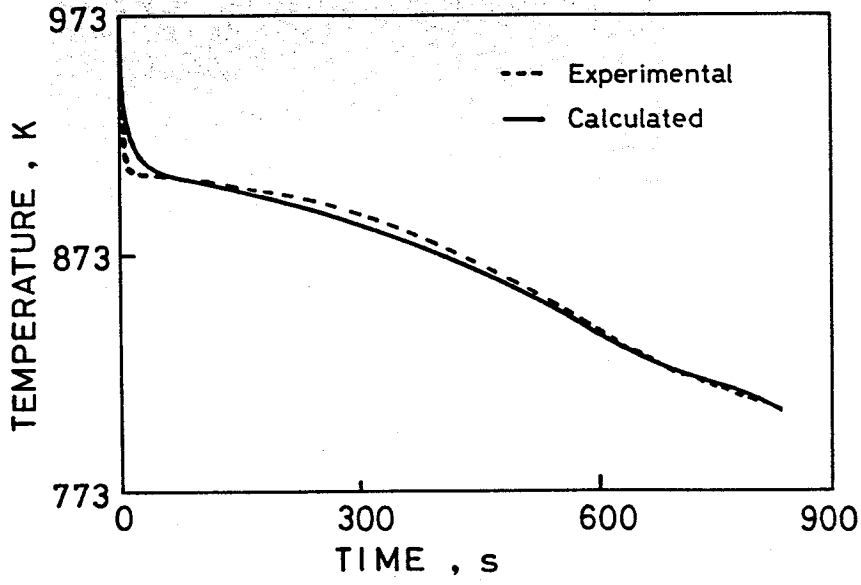


図 3-5 鋳物中心軸から2.25 cm 、底面から5 cm の位置での冷却曲線。

の温度分布を図３－６に示す。温度の計算値は熱分析結果とよく一致している。図３－７（ａ）、（ｂ）に、凝固開始後２０ｓ　および１８０ｓ　における流速分布と液相率分布を示す。図３－７（ａ）から、バルク融液内には循環流があることが知られる。この流れは、通常の鋳塊で観察されるように、凝固前面に沿って下降し中心で上昇する。凝固開始１８０ｓ　後には、パイプヒーター近傍は温度が高く液体密度が小さいにもかかわらず、そこの固液共存域内では鋳物底部での凝固収縮を補うために、下方に向かう流れが生じている。

銅の濃度分布を図３－８に示す。丸印は測定値を、曲線は計算値を示す。柱状晶がよく発達している鋳型壁近傍や鋳物上部では計算結果と測定結果はよく一致しているが、鋳物

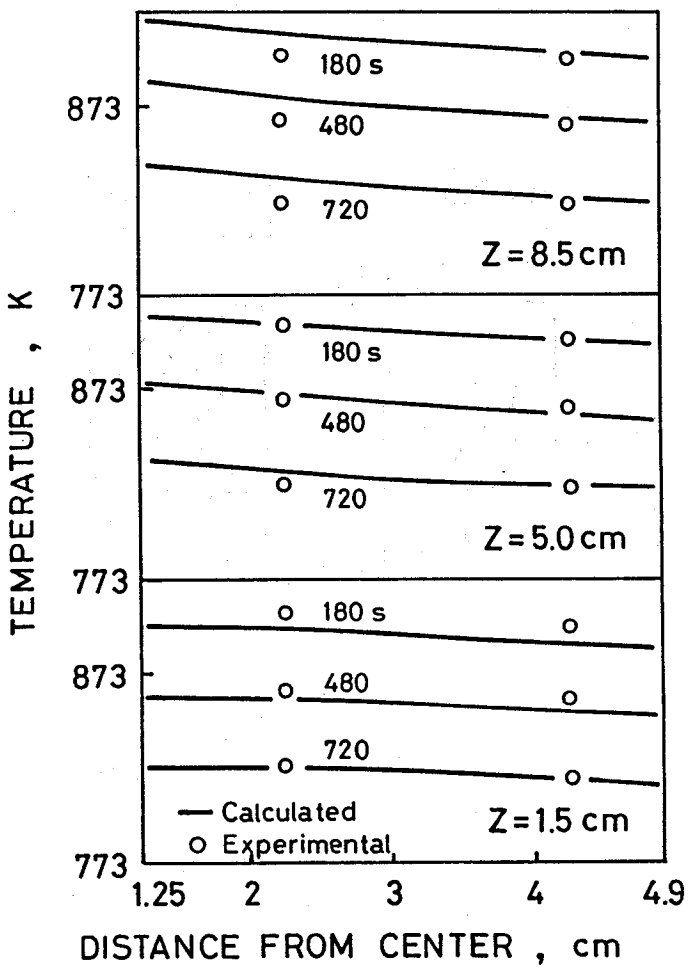
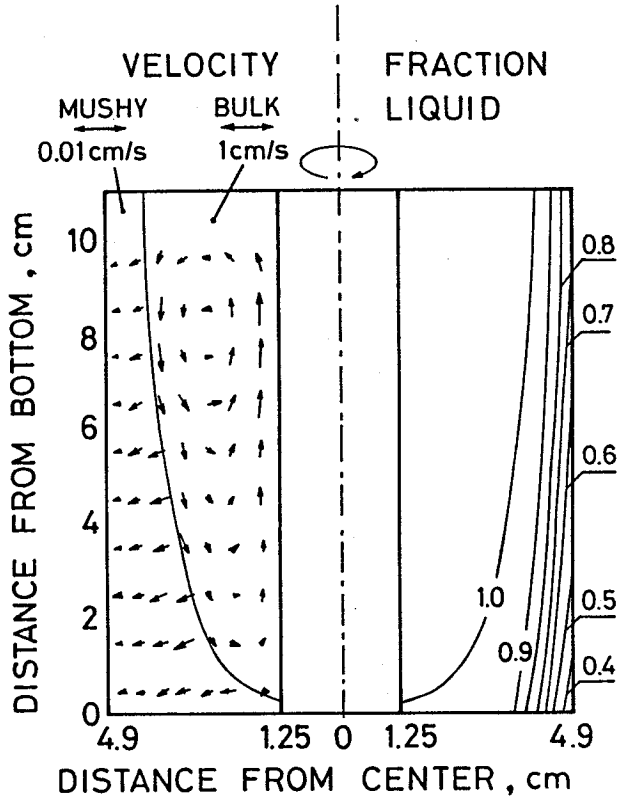


図　3-6　種々の時間における鋳物内の温度分布。
Ｚ：鋳物底面からの距離。

(a)



(b)

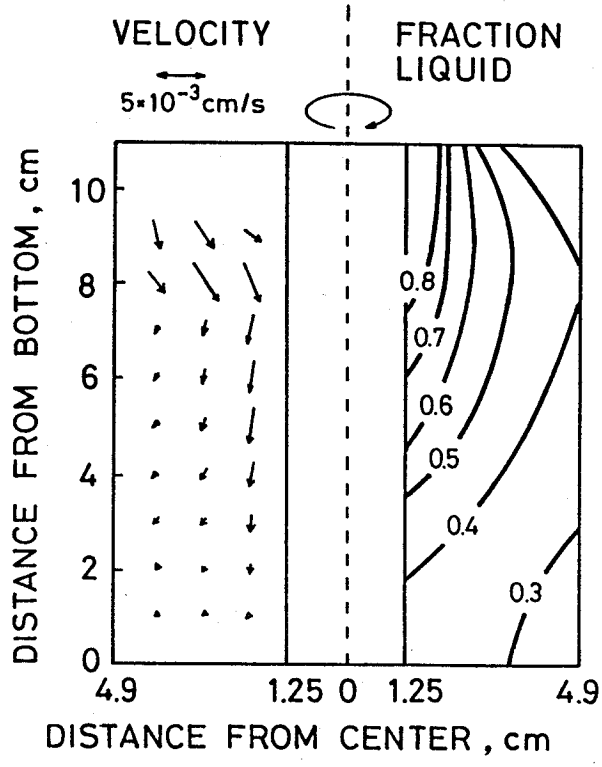


図 3-7　鋳物内での流速分布と液相率分布。
(a) 凝固開始２０ｓ後。
(b) 凝固開始１８０ｓ後。

底部では計算で求めた銅濃度は測定値よりもかなり高い。図３－７（ａ）、（ｂ）から知られるように、凝固は主に鋳型側面と底面から進行する。その結果、鋳物側面近傍と底部には、図３－８に示すように逆偏析の発生が予想される[13]。

３－５　考察

計算では鋳物は柱状晶から成ると仮定したが、実際には鋳物の底部中央付近に等軸晶帯が形成されていた。この等軸晶は鋳物内の他の場所で生成し沈澱したものと考えられる[14-16]。バルク融液中を等軸晶が沈澱する過程で、等軸晶周囲の溶質濃化融液はバルク融液によってある程度除去される。このような等軸晶が密に堆積して形成される等軸晶帯の溶質濃度は、合金の平均溶質濃度よりも低くなる。銅濃度の実測値が鋳物の底部中央付近で計算値よりも低いのは、等軸晶が堆積したためである。

解析では鋳物内部に引け巣は形成されないとしているので、凝固収縮を補うために鋳物上部の液体は図３－７（ｂ）に示すように下方に流れる。従って、鋳物上面ではデンドライトスケルトンが露出し、溶質濃度は図３－８に破線で示したように非常に低くなる。しかし、現実には鋳物上面は比較的滑らかであり、デンドライトスケルトンは露出していない。これは極めて重要な内容を含む。鋳物中心部にバルク融液が存在している間は、バル

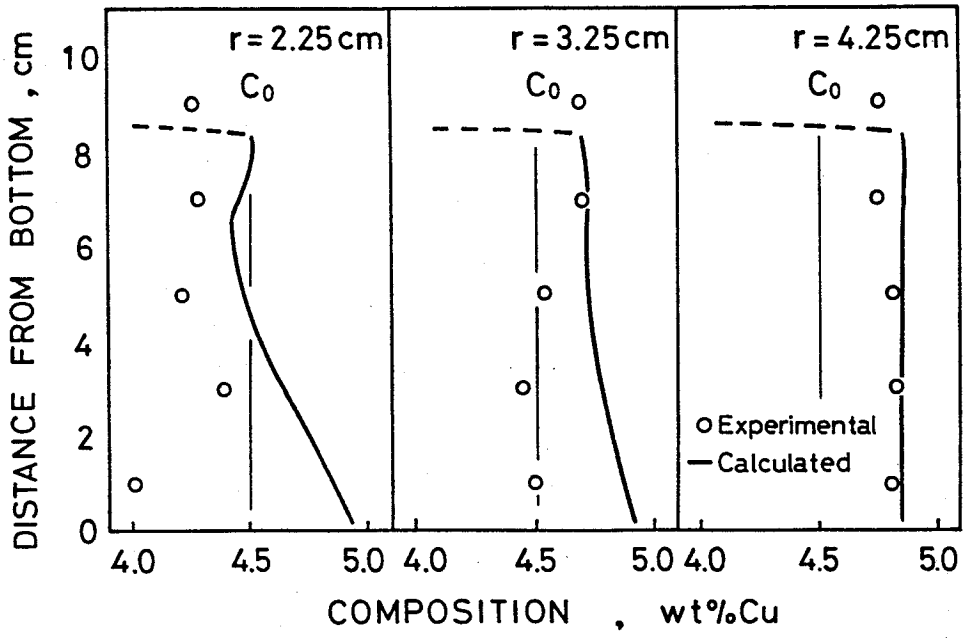


図　3-8　銅のマクロ偏析。

ク融液からの溶湯補給によって凝固収縮が補われる。バルク融液が存在しなくなると、鋳物上部から下部へ向かう流れによって凝固収縮が補われる。Ｌｉｕら[17]は、固液共存域内の液体が大気に接すると、液体の表面張力に基づく毛管圧が流れを阻害することを示した。本実験においても、この力が液体自由表面の移動を困難にした結果、鋳物上面にデンドライトスケルトンが露出しなかったと考えられる。液体表面が強固な酸化皮膜で覆われると、この効果はさらに顕著になる。鋳物上部から溶湯が補給される代りに、鋳物が変形し体積が減少する外引けが生じる。この効果は特に鋳物底部中央付近に明瞭に観察された。

３－６　結言

中心にパイプヒーターを設置した同心円状の鋳型内でアルミニウム　－　４.５ wt% 銅合金が凝固するときの、融液流動によるマクロ偏析を解析した。バルク融液の流れと固液共存域内の流れを結合させ、また固液共存域の透過率がデンドライト枝間隔によって変化することを考慮した。計算されたマクロ偏析は柱状晶帯では測定結果とよく一致するが、鋳物底部中央付近の等軸晶帯では測定値の方が低くなる。この不一致は、鋳物内の他の場所で生成した等軸晶が、鋳物底部中央付近に密に堆積して沈澱晶となるためである。凝固収縮による鋳物の変形もまたマクロ偏析に影響する。

〔参考文献〕

(1) S.D.Ridder,F.C.Reyes,S.Chakravorty,R.Mehrabian,J.D.Nauman,J.H.Chen and H.J.Klein : Metall.Trans.,9B(1978),415.

(2) T.Fujii,D.R.Poirier and M.C.Flemings : Metall.Trans.,10B(1979),331.

(3) S.D.Ridder,S.Kou and R.Mehrabian : Metall.Trans.,12B(1981),435.

(4) A.L.Maples and D.R.Poirier : Metall.Trans.,15B(1984),163.

(5) T.Okamoto and K.Kishitake : J.Cryst.Growth,29(1975),137.

(6) 岡本平 : 鉄と鋼, 58(1972),1302.

(7) T.Z.Kattamis,J.C.Coughlin and M.C.Flemings : Trans.Metall.Soc.AIME,239 (1967),1504.

(8) N.J.Whisler and T.Z.Kattamis : J.Cryst.Growth,15(1972),20.

(9) K.P.Young and D.H.Kirkwood : Metall.Trans.,6A(1973),954.

(10) P.J.Roache : "Computational Fluid Dynamics",Hermosa Publishers,(1972),196.

(11) P.J.Roache : "Computational Fluid Dynamics",Hermosa Publishers,(1972),73.

(12) A.K.Runchal : Inst.J.num.Meth.Engng,4(1972),541.

(13) M.C.Flemings and G.E.Nereo : Trans.Metall.Soc.AIME,239(1967),1448.

(14) J.A.Spittle,G.W.Dellamore and R.W.Smith : "The Solidification of Metals", ISI Publication 110,(1968),318.

(15) 鈴木章、中村実人、坂本敏正：日本金属学会誌, 34(1970),808.

(16) K.Rüttiger and G.Ebneth : Proceedings of the Second Japan-Germany Seminar on Kinetics of Metal-Slag-Gas-Reactions and Phenomena during Solidification of Steel,Tokyo,(1976),105.

(17) C.Y.Liu,K.Murakami and T.Okamoto : submitted to Acta Metall..

第 4 章　等軸晶の生成

4－1　緒言

鋳物の凝固組織はその品質を左右するとともに、熱間亀裂などの鋳造欠陥の形成にも関与する。大型鋼塊では沈澱晶帯と呼ばれる底部等軸晶帯に負偏析が生じ、また、ここに酸化物系非金属介在物が集積し、しばしば製品不良の原因となる。さらに、鋼の連続鋳造鋳片では等軸晶が形成されないと中心線偏析が発生し易く、また、造塊材と比較して一般に圧延比が小さく圧延材の性質は凝固組織の影響を受けやすい。さらに最近では、鋼の連続鋳造後、オーステナイト域で直接圧延する省エネルギー技術が開発されたが、このさいの圧延抵抗は鋳片の等軸晶率に大きく依存する。これらのことから、凝固組織、特に等軸晶の生成については多くの研究が続けられてきた。

等軸晶の生成には、次に挙げる６つの機構が提案されている。

（１）凝固前面前方の組成的過冷融液中で結晶が不均質核生成し、等軸晶となる[1、2]。

（２）融液の溶質濃度が高くなると密度が小さくなる合金系で、凝固初期に融液上部に形成される低密度、高溶質濃度の融液中で結晶が不均質核生成によって生じる[3]。

（３）鋳型壁近傍の過冷された融液中で結晶核が生成し、鋳物中央部へ融液の対流によって運ばれ、そこで等軸晶に成長する（ビッグバング核生成）[4]。

（４）鋳型壁上に根元のくびれた結晶が生成する。それらが互いに連結しあって凝固殻を形成する前に遊離して等軸晶となる[5-7]。

（５）融液の自由表面に形成された結晶またはデンドライトの枝が沈降し等軸晶となる（シャワリング）[8、9]。

（６）デンドライトの枝が分断して遊離し、それをもとに等軸晶が生成する[10]。

鋳塊や鋳物では、合金の微量元素を含めての組成や溶解条件、および溶解雰囲気や鋳型の材質、鋳込み条件、凝固条件などによって、これらの機構のどれかが、あるいは複数の機構が同時に働くと考えられる。等軸晶の生成には融液の流れが大きな役割を演ずると言われている[3-7、10-25]。

等軸晶生成の機構を明確にするために、鋳型内の融液の凝固過程と凝固組織を直接観察

し得るように、金属と同様のデンドライト形態で凝固する透明物質を用いた凝固の模擬実験が行なわれている。Rüttiger と Ebneth[26]、および、大野[27]は塩化アンモニウム水溶液を用いて鋼塊の凝固を模擬する実験を行なった。しかし、この実験では自由表面に固体が晶出していたことから、セル鋳型周囲の温度は溶液の液相線温度よりも低かったと考えられる。従って、溶液からの抜熱は冷却管を通してだけではなく、セル鋳型壁を通して雰囲気中へも起こり、実験として起こってはならない付加的な結晶が生成された可能性がある。透明モデル物質を用いて凝固の模擬実験をする場合には、雰囲気温度を適当に制御することが重要である。

本章ではこの点に留意して、透明なスクシノニトリル － エチルアルコール２成分有機物質を用いて凝固過程を直接観察し、等軸晶が凝固のどの段階でいかにして生成するのかを定量的に明らかにした。

４－２ 実験方法

本研究で用いる供試材はスクシノニトリル － ２０.７ mol% エチルアルコール溶液であり、図４－１[28]からわかるように液相線温度は２９３Ｋである。図４－２に示すセル鋳型は透明アクリル樹脂板製で、両側に溶液と反応するのを防ぐために表面をＮｉメッキした銅製の冷却管を取りつける。セル鋳型の内寸は、厚さ１.２９ cm 、幅６ cm 、高さ２４ cm とした。装置を溶液の液相線温度よりも１０ K 高い３０３ K の雰囲気温度に保った後、溶液注入の１２０ s 前に２７３ K の冷却水を冷却管に流した。溶液の注入深さを２０ cm とした。また注入時の溶液の過熱度を、１、５、１０、２０、４０、６０K の６種類とした。

セル鋳型内での溶液の凝固過程をビデオ装置で録画し、沈澱晶として堆積する等軸晶帯体積を注入後の時間の関数として測定した。同時に、セル鋳型内の温度変化を図４－２に示す６箇所に取り付けた直径０.１ mm のクロメル － アルメル熱電対で測定した。

本研究で用いるスクシノニトリル － エチルアルコール溶液は、次の３つの点で鋼の凝固の模擬実験に適している。

（１）固体スクシノニトリルと平衡する溶液の密度は、鉄－炭素系合金と同様に温度低下とともに減少する（図４－３参照）。これは鋼塊にしばしば見られる逆Ｖ偏析の発生に必

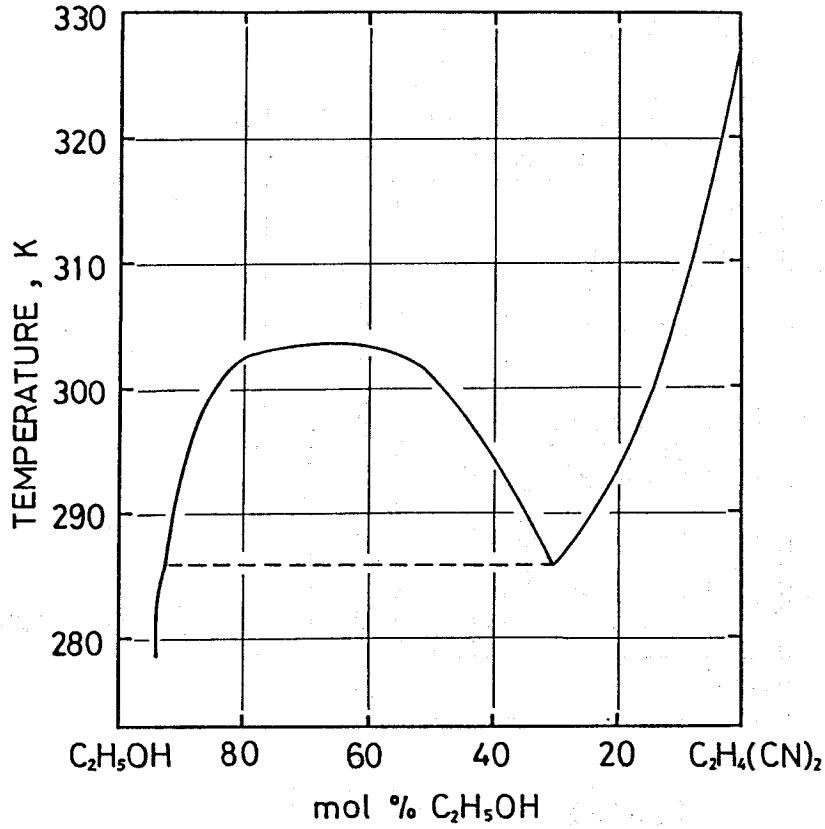


図 4-1　スクシノニトリル　－　エチルアルコール２成分有機物質の液相線。

要な条件である[29-35]。

（２）溶液の凝固収縮率は鋼と似て約５％である。

（３）スクシノニトリルは溶融エントロピーが低く、また体心立方晶構造を有するために、鋼と同様のデンドライト形態で凝固する[36]。

冷却管の温度は雰囲気の露点よりも低いので、冷却管表面には水が凝縮する。この水が溶液内に入ると、激しい対流が生じるとともに凝固層が再溶解する。従って、冷却管上への水の凝縮を防ぐために、セルキャビティ内の空気を乾燥窒素で置換した。

４－３　実験結果

４－３－１　柱状晶帯と等軸晶帯の形成

溶液をセル鋳型に注入した後の凝固の進行を、注入温度が２９８Ｋ（過熱度５Ｋ）、３５３Ｋ（過熱度６０Ｋ）の場合について、それぞれ図４－４（ａ）～（ｄ）、（ｅ）

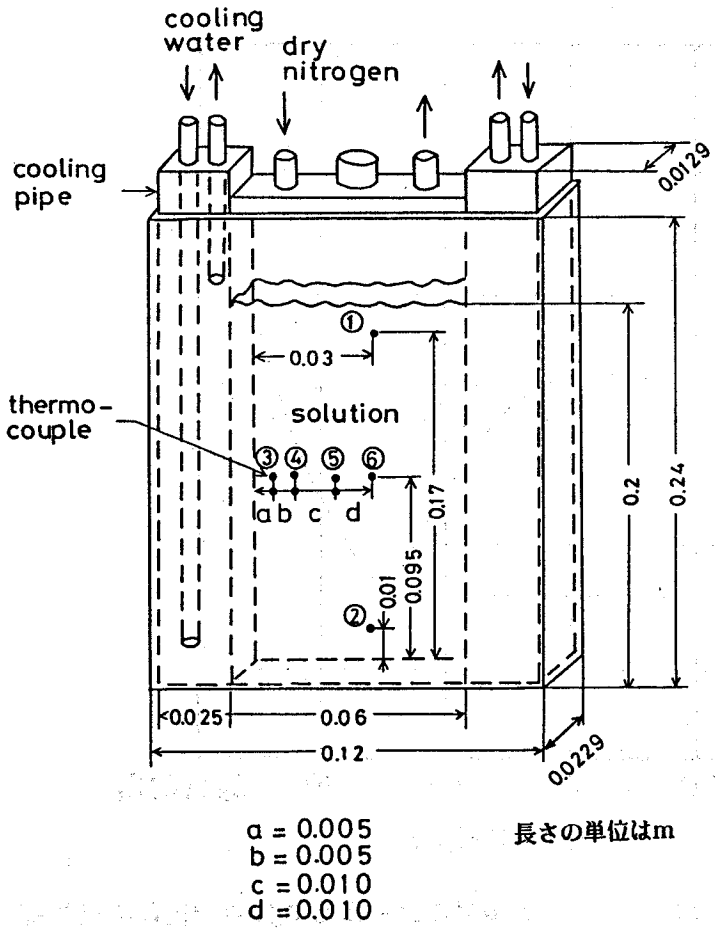


図 4-2 実験装置。

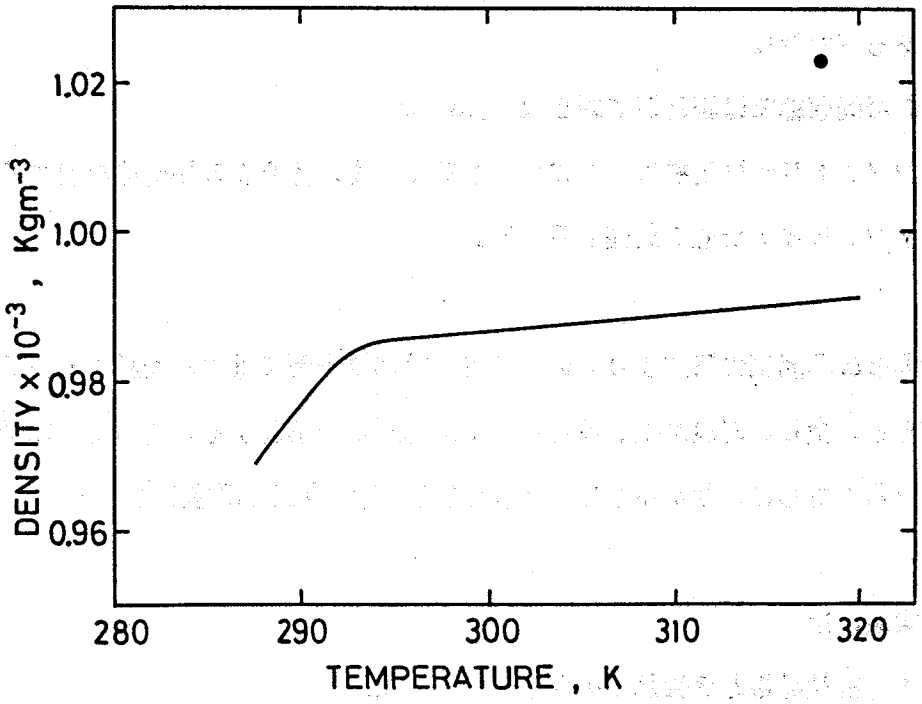


図 4-3 固体スクシノニトリルと平衡するスクシノニトリル－エチルアルコール溶液の密度。黒丸は３１８ K における固体スクシノニトリルの密度。

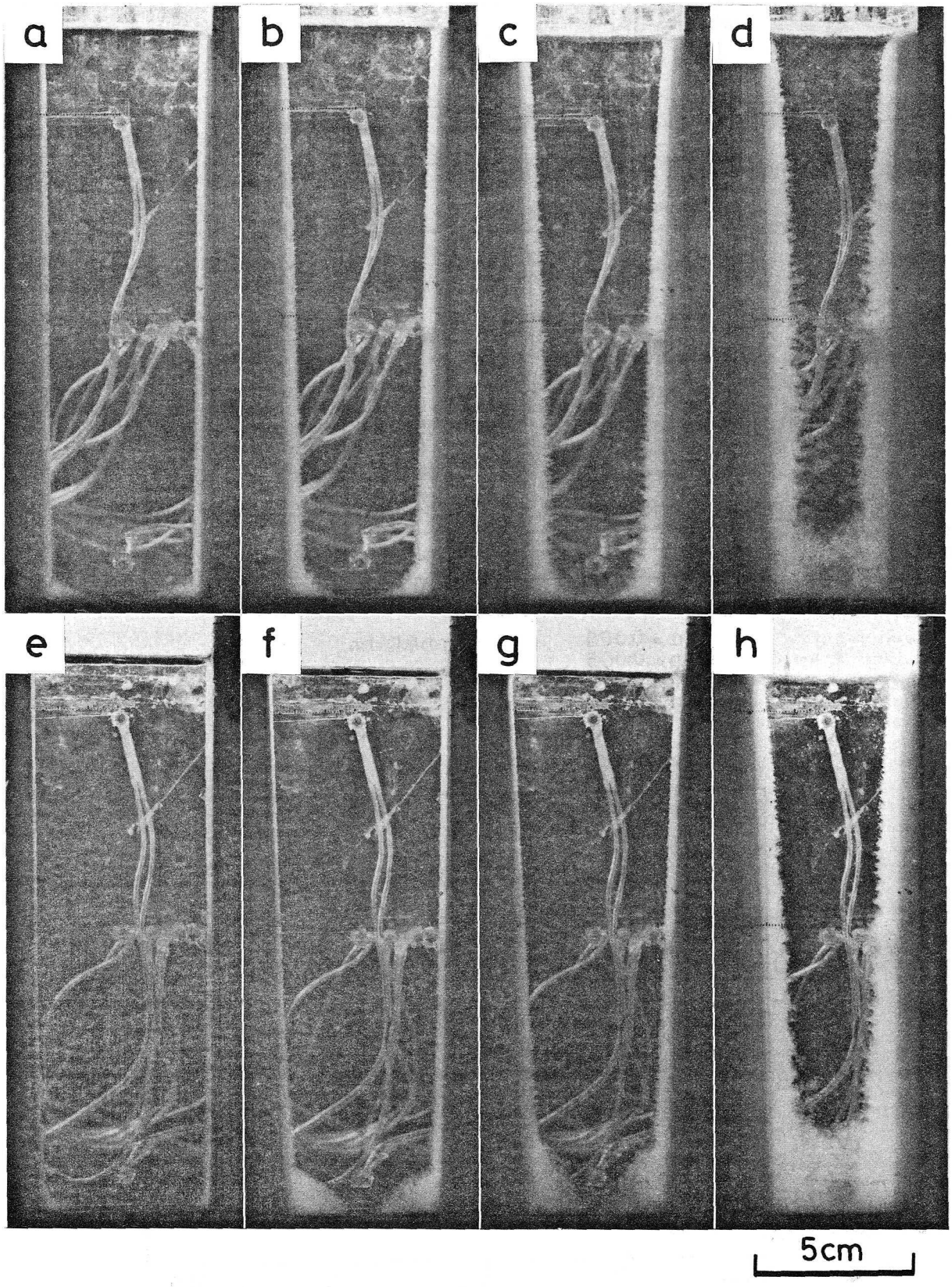


図 4-4　セル鋳型に注入後の溶液の凝固進行状況。
注入温度　(a)～(d)：298 K、(e)～(h)：353 K。
経過時間　(a)、(e)：180 s、(b)、(f)：540 s、
(c)、(g)：900 s、(d)、(h)：1860 s。

～（h）に示す。時間の経過とともに、冷却管表面から柱状デンドライトが成長して凝固層を形成する。凝固の初期段階には、多数の微細な結晶が凝固前面前方の溶液中を落下し、セル鋳型底部の両側に堆積して等軸晶帯を形成する。凝固の後期段階に落下する結晶は、主にセル鋳型中央部に堆積する。この時期に形成される等軸晶は、主として柱状晶から分断されたデンドライト、あるいはその集合体である。

図４－５に、溶液注入後１２０ｓ　間隔で観察された等軸晶帯の形状を、注入温度が３５３Ｋ（過熱度６０Ｋ）、３１３Ｋ（過熱度２０Ｋ），２９４Ｋ（過熱度１Ｋ）の場合について示す。太い曲線は柱状晶帯と等軸晶帯の境界である。境界線の形状は注入温度によって変化する。注入温度が３０３Ｋ（過熱度１０Ｋ）以下の場合には、注入後９００～１２００ｓで境界線に「肩部」が現われ、それ以後の境界線はほぼ鉛直となる。境界線が鉛直であることは、凝固殻を構成する柱状晶がほとんど成長しないことを意味する。３１３Ｋ以上の注入温度では「肩部」は生じない。

バルク溶液と接する等軸晶帯上面は、沈澱晶の量が増すにつれて粗くなる。これは沈澱晶として堆積する等軸晶が凝固初期には微細であるが、後期には粗大となるためである。

図４－５のような等軸晶帯形状を示した図から、等軸晶帯体積の時間変化を知ることが

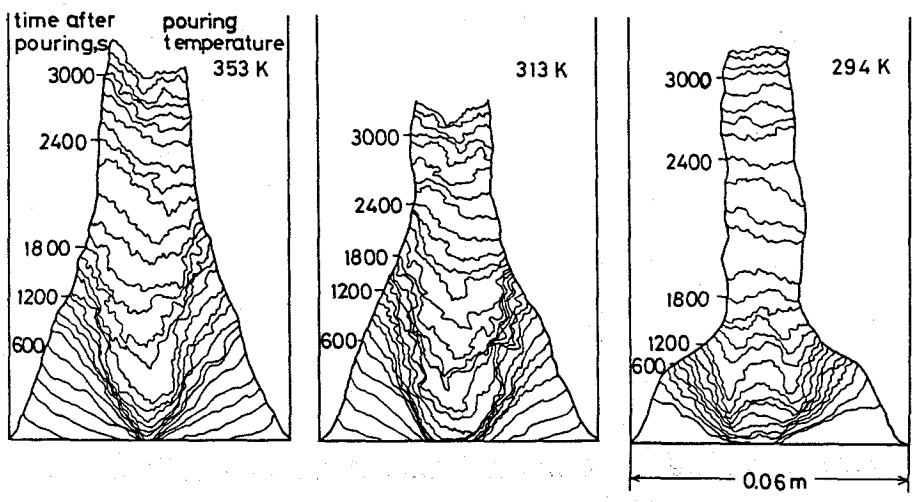


図　4-5　等軸晶帯の発達状況。

できる。これを図４－６に示す。等軸晶帯体積と時間の関係を示す曲線の形状は、注入温度に大きく依存する。注入温度が高い場合には、曲線は注入９００～１２００ｓ後を境として上に凸の２つの曲線から成っている。注入温度を３５３ K から３０３ K に下げると、等軸晶帯体積は凝固の極めて初期を除けば減少する。さらに注入温度を低くすると等軸晶帯体積は全体として増加する。凝固の極めて初期の等軸晶帯体積は注入温度低下とともに増加し、この傾向は過熱度が小さくなって注入温度が溶液の液相線温度に近づくほど顕著となる。

溶液注入後の種々の時間における等軸晶帯体積の注入温度による変化を図４－７に示す。等軸晶帯体積は注入直後では注入温度が低いほど大きいが、時間がたつと注入温度が３１３ K 以上の場合に加速度的に増加する。その結果、注入３００ ｓ 以降では２９８～３０３ K の注入温度で体積は最小となる。

図４－６から求めた等軸晶帯体積の増加速度を図４－８に示す。図から明らかなように、注入温度を３１３ K 以上とすると増加速度は２つのピークを持ち、これは既に述べた凝固初期および後期段階に対応する。この場合、注入温度を低くすると第１のピークは短時間側へ移動する。注入温度を３０３ K 以下にすると第１のピークは消失し、注入直後の等軸晶帯体積増加速度が大きくなる。注入直後の増加速度は注入温度が低いほど大きく、

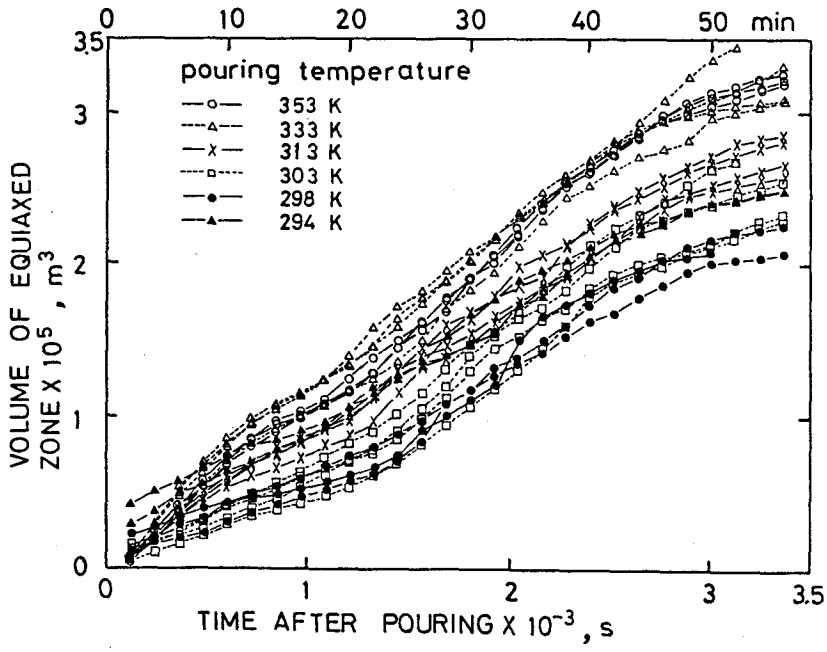


図 4-6　等軸晶帯体積の時間変化。

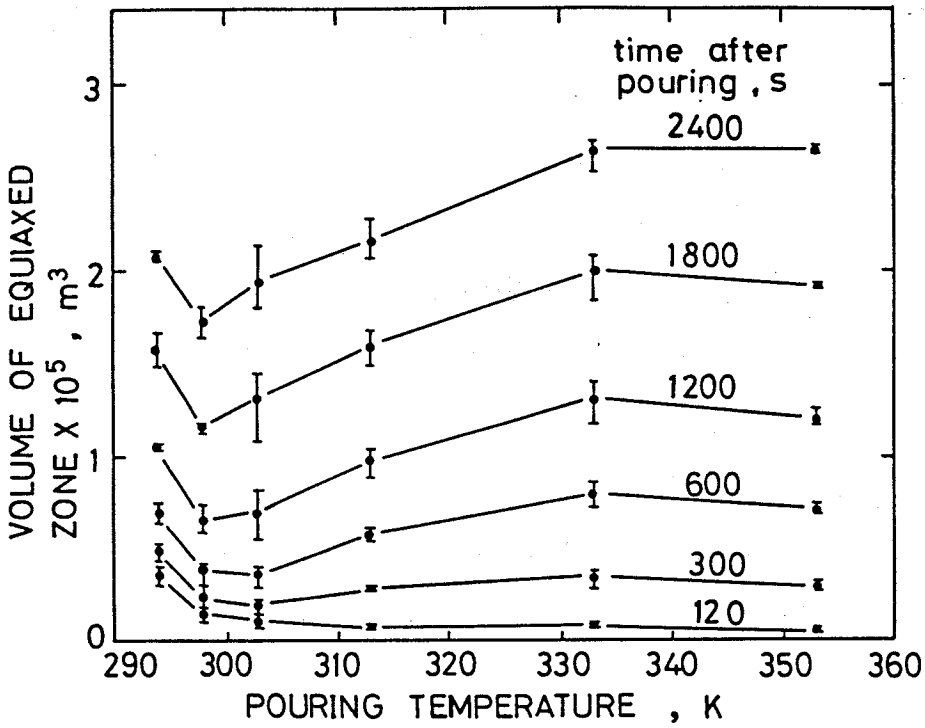


図 4-7　等軸晶帯体積におよぼす注入温度の影響。

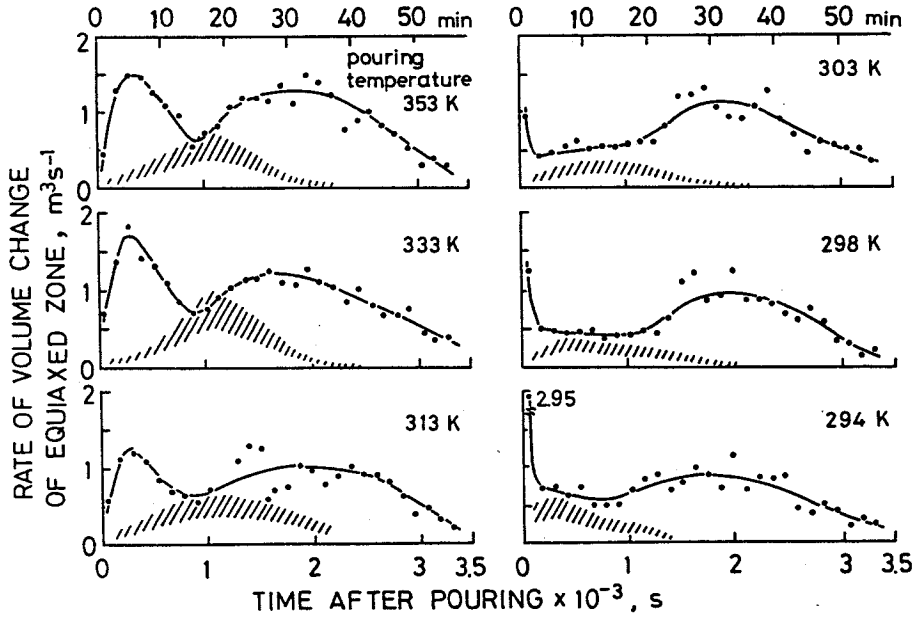


図 4-8　等軸晶帯体積の増加速度。
ハッチングは等軸晶自体の成長速度。

特に２９４ K （過熱度１ K ）で非常に大きい値となる。

冷却管から成長した柱状デンドライトから成る凝固層の厚さと経過時間の平方根の関係を図４－９に示す。凝固層の厚さはセル鋳型底面から１０ cm 上方における値である。図で黒丸および白丸は、それぞれチル面から凝固前面および偏晶前面までの距離である。溶液の注入温度が高くなると図の曲線は凝固初期に下に凸となる。これは、バルク溶液中央部の高温の溶液が対流によって凝固前面を下降して、凝固層の発達を遅らせるためである。

４－３－２　温度測定

図４－２に示す６箇所の位置での冷却曲線を、注入温度が３５３、３１３、２９４ K の場合について図４－１０に示す。バルク溶液の過熱度は溶液注入直後に急激に下がる。

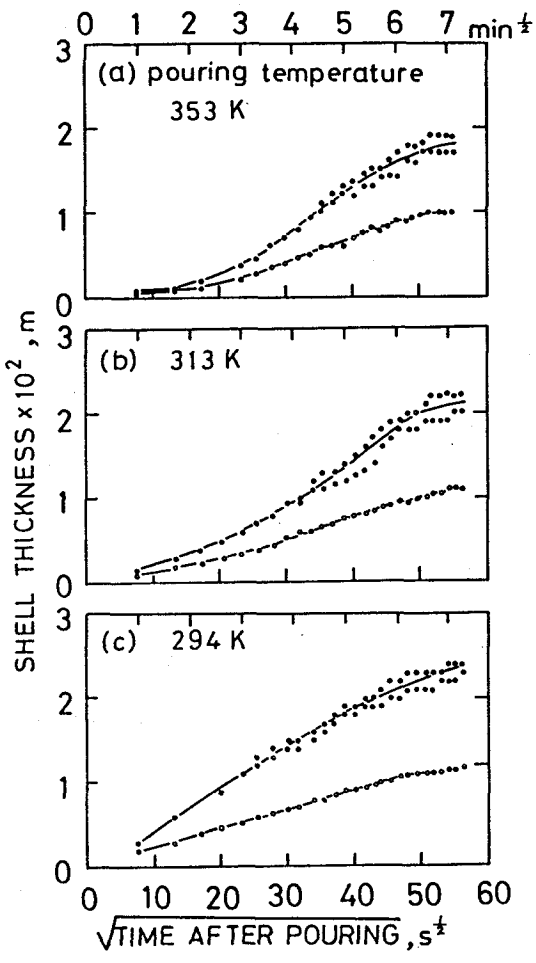


図　4-9　凝固層厚さの時間変化。
黒丸：冷却管表面から凝固前面までの距離。
白丸：冷却管表面から偏晶前面までの距離。

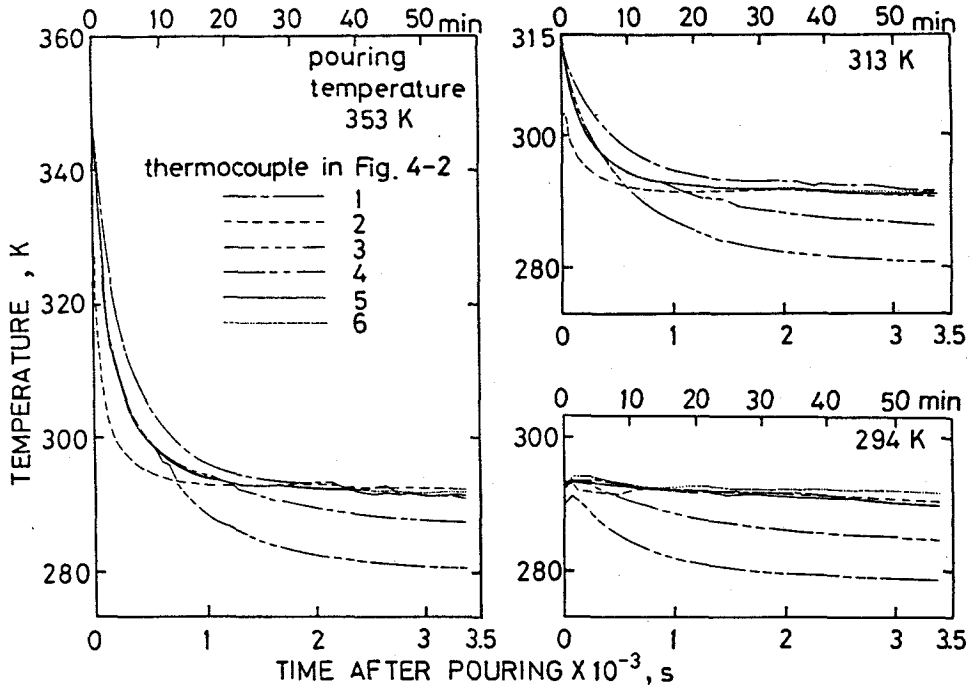


図　4-10　セル鋳型内各位置での冷却曲線。

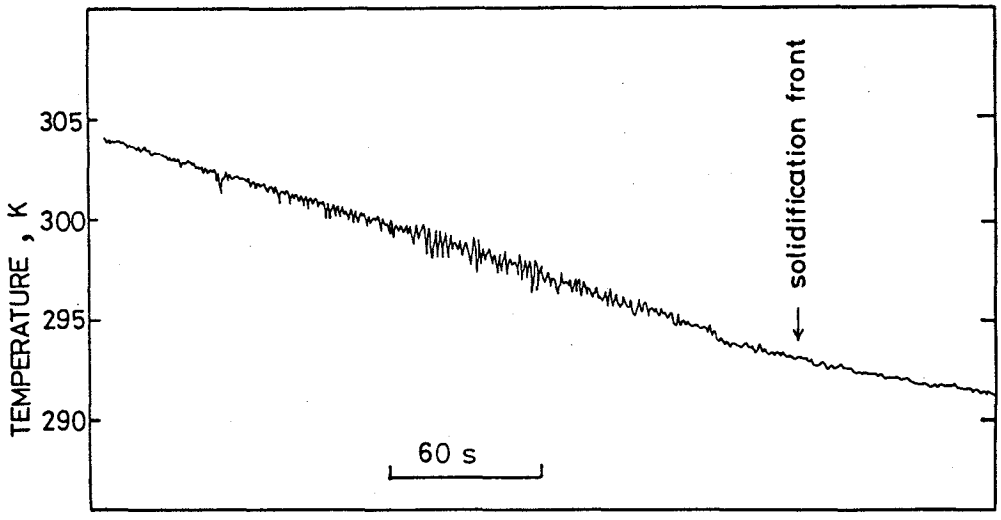


図　4-11　　凝固前面前方の溶液中における温度の揺らぎ。
液相線温度２９５ Ｋ 、注入温度３３３ Ｋ 。

セル鋳型中央部（熱電対Ｎｏ.６ ）で溶液が過熱度を失うに要する時間は、注入温度が低いほど短くなる。バルク溶液内の温度差は鉛直方向では注入後６００～１２００ｓまで存在する（熱電対Ｎｏ.１とＮｏ.６を比較）が、水平方向には凝固前面から離れるとほぼ均一である（熱電対Ｎｏ.３とＮｏ.６を比較）。

セル鋳型に液相線温度が２９５ Ｋ の溶液を４０ Ｋ の過熱度で注入し、冷却管表面から約５ ㎜ の位置に取り付けた熱電対で温度を測定した結果を図４－１１に示す。凝固前面から２～２.５ ㎜ 幅のバルク溶液層内での温度変動は大きく、最大で約２ Ｋ である。この温度変動は、凝固の初期段階での熱的対流によるものである。凝固の後期段階には、凝固前面に接するバルク溶液内にこのような温度変動は見られない。

４－４　考察

本研究では、スクシノニトリル　－　エチルアルコール溶液を鋼のモデル物質として用い、等軸晶帯の生成機構を調べた。その結果、溶液を高温注入すると、凝固の初期（第１段階）と後期（第２段階）の２段階で等軸晶帯体積の増加速度が極大値をとることが明らかとなった。また、注入温度が溶液の液相線温度に近づくと第１段階は消失し、注入直後の等軸晶帯体積増加速度が大きくなる。

４－４－１　第１段階での等軸晶生成

溶液をセル鋳型に注入した直後、バルク溶液は

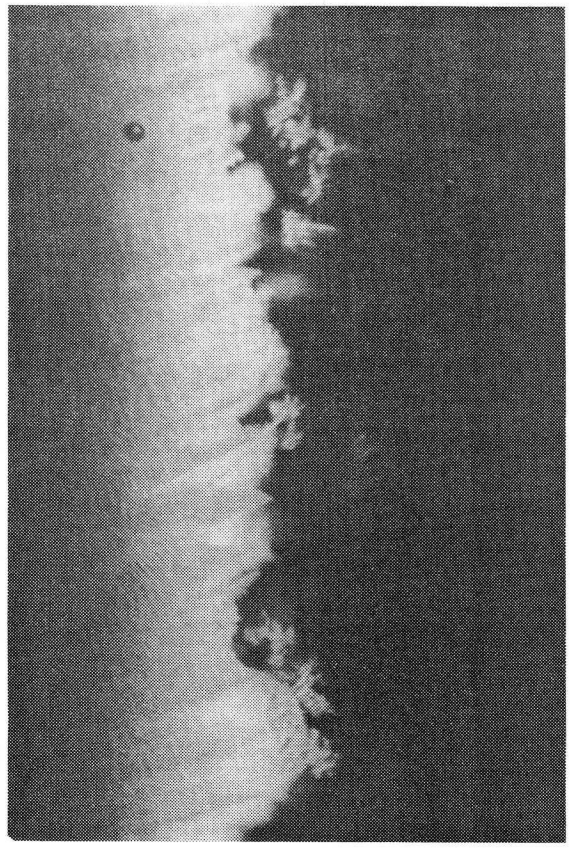
（１）注入流

（２）バルク溶液の温度差に起因する熱的対流

の２つの原因で流動する。この２つの流れは溶液注入後の短時間は共存し、セル鋳型中央部では鋳込流による流れが、そして冷却管壁に沿っては下向きに不連続な波状の熱的対流が生じる。本研究では、溶液の流れをシャドウスクリーン法、あるいはシュリーレン法によって直接観察する。これらの手法は、液体中の温度あるいは溶質濃度の不均一分布を可視化するものである。

溶液の過熱度が高いときには熱的対流は激しく、注入後６０ ｓ 前後から凝固前面に 沿って図４－１２に示すように微細な結晶が落下して、セル鋳型底部に堆積し始める。これ

らの結晶は、熱的対流によって分断されたデンドライト枝であると考えられる。また、これらの結晶は落下中に他の柱状デンドライトに衝突してそれを折り、結晶増殖を起こす。



1mm

図 4-12　第１段階で凝固前面に沿って落下するデンドライトの断片。

注入流による流動は溶液注入後２０ｓ以内に消失する。この時期は凝固前面に沿って結晶が落下し始める時期よりもかなり早い。従って、注入流による流れは等軸晶の生成にはほとんど寄与しない。このことは次の補足実験によっても確かめられる。セル鋳型と冷却管を３１３ K あるいは３３３ K に保ち、セル鋳型に溶液を注入し、その温度で保持して注入流による溶液流動をなくす。その状態で冷却管に２７３ K の水を循環させて、 溶液を凝固させる。注入流のないこの実験の第１段階で形成された等軸晶帯の体積は、溶液を３１３ K 、あるいは３３３ K から注入した既述の実験での体積とほとんど同じである。

注入温度が高いと熱的対流が強くなるので多数のデンドライト枝が分断されるが、それ

らがセル鋳型底部へ堆積する前に再溶解する割合も大きくなる。従って、注入温度が３１３ K 以上の場合には注入直後に等軸晶帯体積の増加速度は小さく、溶液の過熱度がある 程度小さくなる注入２５０～３５０ s 後に第１段階での極大値が現われる。 一方、３０３ K 以下の注入温度での熱的対流はデンドライト枝を破断するには不十分であり、また、凝固前面近傍の溶液中での温度変動は小さくデンドライト枝を溶断することは困難となる。このため、３０３ K 以下の低温注入では、等軸晶帯体積増加速度に第１段階の極大値は現われない。

本研究では、凝固前面の温度は溶液の初期組成に対する液相線温度よりも約２ K 低い 。しかし、予備実験から、この溶液の不均質核生成に要する過冷度は７ K 以上であることが判明しているので、凝固前面前方の溶液中で結晶が核生成する[1]可能性はない 。

低温注入時に注入直後の等軸晶帯体積増加速度が非常に大きいのは、冷却管表面近傍の溶液中で自由　晶が大量に生成した[4]ためと考えられる。凝固前面に沿った下向きの熱的対流は、これらの自由　晶の落下を加速する。落下途中で自由　晶は他の結晶と衝突することによってさらに結晶増殖を起こすかもしれない。

Ｔｈｏｍａｓ　と　Ｓｐｉｔｔｌｅ[3]は、塩化アンモニウム水溶液の凝固初期に凝固前面前方の溶液中を上昇する流れを観察している。これは固液共存域から現われた水濃度の高い溶液である。本研究では、そのような流れは第１段階から第２段階への遷移時期以降にのみ見られる。

時間の経過とともにバルク溶液の過熱度は消失し、第１段階終期には熱的対流は衰退する。この時期には多数の微細な結晶がバルク溶液下部に存在し、結晶の大きさによって浮上、あるいは沈降する。

４－４－２　第２段階での等軸晶生成

本研究で最も顕著な特徴は、第２段階が現われることである。この段階は注入９００～１２００ s 後から始まり、バルク溶液内の対流が再び激しくなる。このために凝固殻 を構成するデンドライト枝が分断されて沈澱し、等軸晶帯体積増加速度が再び増大する。シャドウスクリーン法で観察した第２段階での流動パターンは、第１段階でのそれと少し異なる。第１段階と同様に凝固前面前方には下降流があるが、図４－１３に示すように、こ

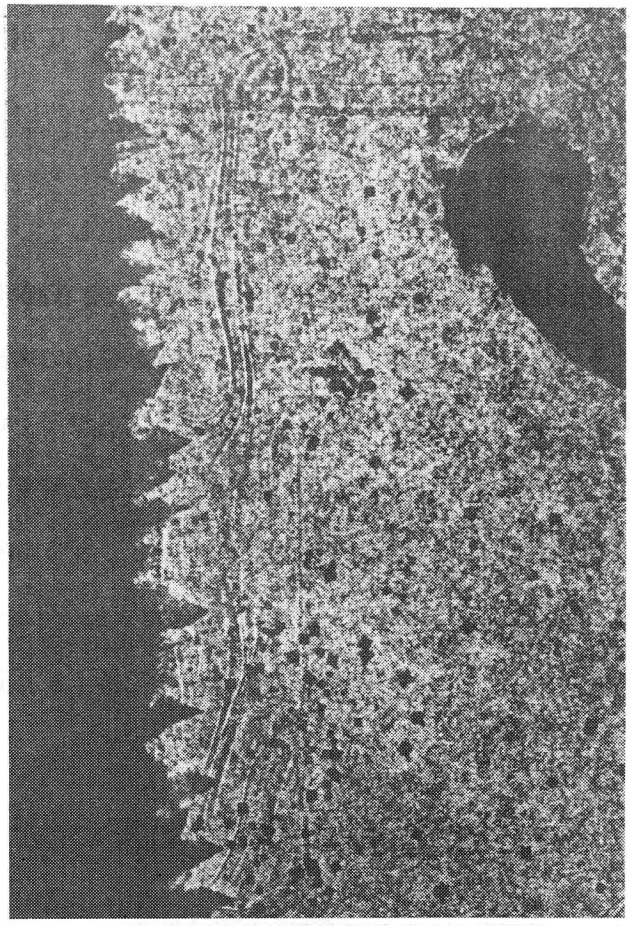


図　4-13　　第２段階における組成的対流。
固液共存域内の逆Ｖ偏析線から噴出したエチルアルコール濃度の高い溶液がバルク溶液中を上昇する。右端の黒い部分は熱電対。

れを横切って先端が丸くふくれた上昇流が存在する。この流れは固液共存域から現われ、凝固前面から前方へある距離進んだ後、上方へ向きを変えている。固液共存域内に逆Ｖ偏析線が見られることから、この流れは逆Ｖ偏析線から噴出し、バルク溶液よりも密度が小さいために上昇流となったものと考えられる。逆Ｖ偏析は、炭素鋼のように固液共存域内で固体と平衡する液体の密度が温度低下とともに減少する合金系で発生する[30、32]が、本研究で用いたスクシノニトリル　－　エチルアルコール溶液も図４－３から知られるように同様の挙動をとる。図４－１３で上昇する溶液のエチルアルコール濃度は、バルク溶液の濃度よりも高い。この流れは組成的対流である。

固液共存域からは、流れとともに多数の微結晶が図４－１４に示すように現われることがある[30、33]。　これらの微結晶は、逆Ｖ偏析線内のデンドライト枝が流れによって分断されたものである。

上に述べた微結晶や第１段階終期にバルク溶液底部に浮遊していた結晶は、第２段階で対流によって上方へ移動し、成長して等軸晶帯上へ堆積する。しかし、組成的対流によって分断されたデンドライト枝が、第２段階で形成される等軸晶の大部分を占める。流れによる粘性力や溶液中のアルコール濃度の変動は、柱状デンドライトの枝を破断または溶断する。分断は逆Ｖ偏析線が凝固前面に開口する部分で最も生じやすく、その結果、大きな開口部では凝固層は他の部分よりも薄く、また柱状デンドライトの突出部がないために凝固前面が平滑になる。第２段階で生じるデンドライト断片は、図４－１５に示すように第１段階での断片よりも大きい。これらの結晶は凝固前面を落下する途中で柱状デンドライトと衝突し、それらを折ることによって新たな断片を生成する。

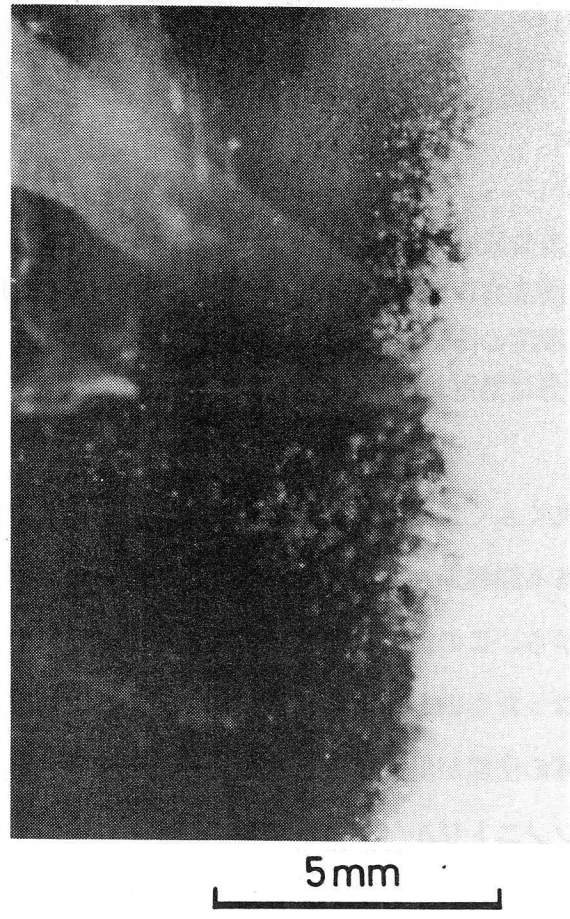


図　4-14　　逆Ｖ偏析線から溶液の噴流とともに現われた微結晶。

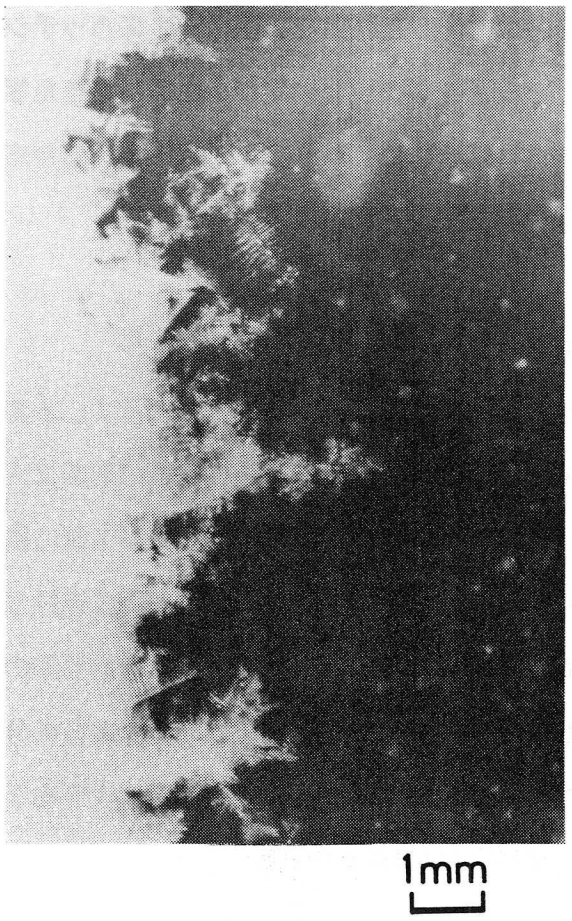


図 4-15　第２段階で凝固前面に沿って落下するデンドライトの断片。

溶液注入後約２４００ｓ経過すると、組成的対流が鎮静化するとともに等軸晶帯体積の増加速度は小さくなる。凝固の進行に伴って図４－９に示すように固液共存域の幅は広くなり、その中での水平方向の温度勾配は減少する。このために固液共存域内の溶液の密度勾配が小さくなり、組成的対流は起こりにくくなる。

４－４－３　第１段階から第２段階への遷移時期での等軸晶帯体積の増加

図４－８から知られるように、第１段階から第２段階への遷移時期にも等軸晶帯体積の増加速度は比較的大きい。この時期にはバルク溶液下部に浮遊している大きな結晶は等軸晶帯上へ堆積し、また凝固前面前方には落下する結晶が少数見られるが、これらの体積では上述の大きな体積増加速度を説明することはできない。バルク溶液と接する等軸晶帯上面の等軸晶も、冷却管表面から成長する柱状晶と同様に抜熱によって成長する。この成長

速度を柱状晶の成長速度を基に算出した結果を、図4－8にハッチングで示す。実測した等軸晶帯体積の増加速度とハッチングの値との差が、沈澱してきた等軸晶による体積の増加速度である。注入温度が高い場合には、ハッチングは第1段階から第2段階への遷移時期に最大値を持ち、両段階の存在がより明瞭に示される。

4－4－4　従来の研究との比較

図4－16に本実験で見られた対流パターンを模式的に示す。本実験では、熱的対流、あるいは組成的対流によるデンドライトの分断が等軸晶帯の形成に大きな役割を果たす。このことは次の補足実験によっても確かめられる。ステンレス製の網をセル鋳型内の底面から10 cm の高さに水平に取り付けて溶液を注入し、凝固を進行させる。等軸晶帯は網の上面とセル鋳型底部の両方に形成する。セル鋳型底部の等軸晶帯の体積は網の上面が結晶に覆われてからも増加し続けるが、この現象はデンドライト枝の分断によってしか説明できない。また、本実験では雰囲気温度は溶液の液相線温度よりも10 K 高いので、溶液自由表面からの結晶の沈降[8,9]は見られない。

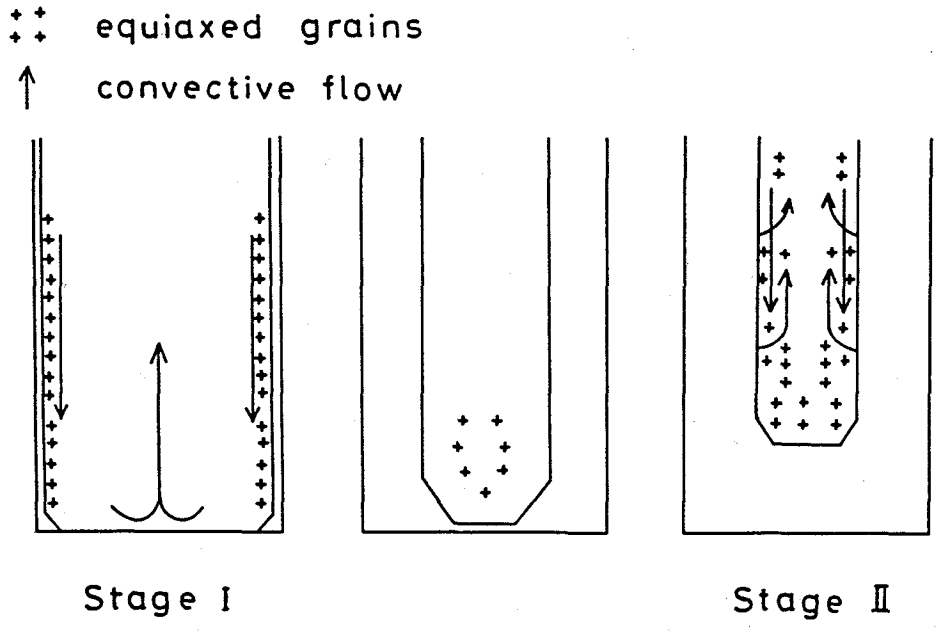


図 4-16　第1段階と第2段階におけるバルク溶液中の流れの模式図。

Ｔｈｏｍａｓ と Ｓｐｉｔｔｌｅ[3] は、塩化アンモニウム水溶液をセル鋳型内で凝固させるとバルク溶液上部に水が濃化した溶液層が形成され、その温度はバルク溶液の過熱度が消失した後もバルク溶液下部の温度以下に下がり続けたと報告している。凝固後期に固液共存域から噴出した溶液がこの層に入ると、過冷されて微結晶が形成されたとのことである。本実験においても、凝固の第２段階で逆Ｖ偏析線から噴出したアルコール濃度の高い溶液がバルク溶液上部に層を作る。そこで、Ｔｈｏｍａｓ と Ｓｐｉｔｔｌｅ が観察した現象が本実験でも起こるか否かを調べるために、スクシノニトリル － エチルアルコール溶液を３３３ Ｋ でセル鋳型に注入し、液面から１０、１７.５、２５、５０、９０ ㎜ 下方の鋳型中心軸上に取り付けた熱電対で温度を測定した。溶液の熱収縮および凝固収縮のために、第２段階終期には一番上の熱電対は液面下２ ㎜ の位置となる。凝固の第１段階には、バルク溶液の上部ほど液温は高い。第２段階終期には、熱電対の温度は全て溶液の初期組成に対する液相線温度まで低下するが、不均質核生成温度よりも高温である。逆Ｖ偏析線から噴出する高アルコール濃度の溶液の液相線温度は初期組成の溶液に対する液相線温度よりも低いので、噴流がバルク溶液上部の溶液層に入っても核生成は起こり得ない。事実、倍率４０倍の実体顕微鏡を用いても上部溶液層中での結晶生成は観察されない。

大野ら[5-7]が提唱する結晶遊離説によると、凝固初期に鋳型壁上に形成される根元のくびれた結晶が鋳型壁から遊離して等軸晶となる。このような結晶の遊離は、本研究においても凝固の極めて初期に実体顕微鏡で観察される。しかしそれは、冷却管とセル鋳型を溶液の液相線温度以上に保ち、溶液を注入後さらにその温度に保持してから冷却水を循環させた場合に限られ、冷却水を流してから溶液を注入した場合には結晶遊離は見られない。大野らが指摘しているように、鋳型壁から成長する結晶の根元近傍の融液中には溶質元素が濃化するために、鋳型壁に沿う成長は遅れるかもしれない。しかし、溶液注入時に既に冷却管の温度が十分低い場合には、結晶は冷却管表面に沿って成長して凝固殻を形成するために、結晶遊離は起こらないと考えられる。

４－４－５　有機物を用いた凝固の模擬実験の特徴。

金属を試料に用いた実験では、鋳塊が小さいと凝固時間が短かいために組成的対流は起

こりにくい。有機物を供試材として用いると、熱伝導率が小さいために凝固時間が長くなり流れの影響が顕著になる。有機物は金属に比べて強度が小さいために、同一の流速では対流によるデンドライトの分断は金属に比べて起こりやすいはずである。しかし、溶鋼のプラントル数が10^{-2}のオーダーであるのに対し、本研究で使用したスクシノニトリル－エチルアルコール溶液のプラントル数は約30とかなり大きい。このことは、金属の方がスクシノニトリル－エチルアルコール溶液よりも熱的対流が生じやすいことを意味する[37]。従って、有機物を供試材としたときにデンドライトの破断が金属に比べて生じやすいとは一概に言えないが、強度に関しては注意することが必要である。

4－5 結言

鋼塊における等軸晶帯の生成機構を調べるために、透明有機物質であるスクシノニトリル－20.7 mol% エチルアルコール溶液を種々の温度でセル鋳型に注入し、凝固プロセスを直接観察した。得られた結果を次に示す。

（1）溶液の注入温度が高いときには、等軸晶帯体積の増加速度が大きい2つの段階が存在する。等軸晶は対流が柱状晶中のデンドライト枝を分断することによって生成する。凝固初期の第1段階での対流はバルク溶液内の温度差に起因する熱的対流であり、凝固後期の第2段階での対流は固液共存域内に形成された逆V偏析線からバルク溶液中へ噴出した高アルコール濃度の溶液による組成的対流である。

（2）溶液の注入温度を下げると第1段階は消失し、注入直後に等軸晶帯体積の増加速度が大きくなる。

（3）溶液の注入温度が液相線温度に近いときには、注入直後に冷却管近傍の溶液中で多数の自由晶が生成する。

〔参考文献〕

(1) W.C.Winegard and B.Chalmers : Trans.Am.Soc.Met.,46(1954),1214.

(2) J.Campbell and J.W.Bannister : Met.Technol.,2(1975),409.

(3) P.M.Thomas and J.A.Spittle : J.Inst.Met.,99(1971),167.

(4) B.Chalmers : J.Aust.Inst.Met.,8(1963),255.

(5) A.Ohno,T.Motegi and H.Soda : Trans.Iron Steel Inst.Jpn,11(1971),18.

(6) A.Ohno and T.Motegi : Int.Cast Met.J.,2(1977),28.

(7) A.Ohno : "The Solidification of Metals",Chijin Shokan,Tokyo,(1976),62.

(8) R.T.Southin : Trans.Metall.Soc.AIME,239(1967),220.

(9) S.Engler and R.Ellerbrok : Proceedings of the Symposium on Quality Control of Engineering Alloys and the Role of Metal Science,Delft,(1977),121.

(10) K.A.Jackson,J.D.Hunt,D.R.Uhlmann and T.P.SewardⅢ : Trans.Metall.Soc.AIME, 236(1966),149.

(11) T.F.Bower and M.C.Flemings : Trans.Metall.Soc.AIME,239(1967),216.

(12) 桃野正、玉田真幸、井川克也 : 鋳物,47(1975),477.

(13) 桃野正、井川克也 : 軽金属,26(1976),175.

(14) G.S.Cole and G.F.Bolling : Trans.Metall.Soc.AIME,236(1966),1366.

(15) D.R.Uhlmann T.P.SewardⅢ and B.Chalmers : Trans.Metall.Soc.AIME,236(1966), 527.

(16) R.T.Southin : J.Inst.Met.,94(1966),401.

(17) S.O'Hara and W.A.Tiller : Trans.Metall.Soc.AIME,239(1967),497.

(18) 鈴木章、中村実人、坂本敏正：日本金属学会誌, 34(1970),802.

(19) 鈴木章、中村実人、坂本敏正：日本金属学会誌, 34(1970),808.

(20) S.Wojciechowski and B.Chalmers : Trans.Metall.Soc.AIME,242(1968),690.

(21) R.M.Cheparev,B.A.Favorskii and V.Z.Shpakov : Steel USSR,9(1979),451.

(22) M.H.Johnston and C.S.Griner : Metall.Trans.,8A(1977),77.

(23) M.H.Johnston,C.S.Griner,R.A.Parr and S.T.Robertson : J.Cryst.Growth,50

(1980),831.

(24) J.A.Spittle,G.W.Dellamore and R.W.Smith : "The Solidification of Metals", ISI Publication 110 ,(1968),318.

(25) R.Morand,H.Biloni,G.S.Cole and G.F.Bolling : Metall.Trans.,1(1970),1407.

(26) K.Rüttiger and G.Ebneth : Proceedings of the Secod Japan-Germany Seminar on Phenomena during Solidification of Steel,Tokyo,(1976),105.

(27) A.Ohno : "The Solidification of Metals",ISI Publication 110,(1968),349.

(28) J.D'Ance and E.Kaufmann : Landolt-Börnstein,"Zahlenwerte und Funktionen aus Physik,Chemie,Astronomie,Geophysik,und Technik",volⅡ ,part 2C, Lösungsgleichgewichte ",6th ed.,Springer-Verlag,Berlin,(1964),162.

(29) 萩原巌、高橋忠義：鉄と鋼,53(1967),27.

(30) R.J.McDonald and J.D.Hunt : Trans.Metall.Soc.AIME,245(1969),1993.

(31) 成田貴一、谷口政行：鉄と鋼,56(1970),212.

(32) R.J.McDonald and J.D.Hunt : Metall.Trans.,1(1970),1787.

(33) S.M.Copley,A.F.Giamei,S.M.Johnson and M.F.Hornbecker : Metall.Trans., 1(1970),2193.

(34) M.C.Flemings : Scand.J.Metall., 5(1976),1.

(35) 浅井滋生、佐原崇彦、鞭巌：鉄と鋼, 63(1977),1512.

(36) K.A.Jackson and J.D.Hunt : Acta Metall.,13(1965),1212.

(37) J.Szekely : "Fluid Flow Phenomena in Metals Processing",Academic Press, New York,(1979),217.

第 5 章　柱状晶および柱状デンドライトの成長方向におよぼすバルク融液の流れの影響

一方向凝固している金属や合金の凝固前面に平行にバルク融液が流動すると、結晶の成長方向が流れの上流側へ傾くことが知られている[1-8]。この現象に関する従来の研究から、融液流動下での結晶の成長様式には二通りあることがわかる。その一つは、結晶の核生成と成長が共に流動融液中でなされる場合（非拘束成長）であり、他方は、静止融液中で成長してきた結晶が融液の流動に遭遇したために成長方向が傾く場合（拘束成長）である。今までこの両者の差異を認識した研究は全くなされておらず、また、柱状晶と柱状デンドライトの区別もほとんどされていなかった。凝固組織を観察することによって結晶の成長方向の傾きから逆にバルク融液の流動速度を推定することがある[9]が、そのためには結晶の成長方向の傾きを決める因子を明らかにしておく必要がある。

5－1節　拘束成長における柱状晶および柱状デンドライトの成長方向

5－1－1　緒言

柱状デンドライトを、はじめ静止融液中で成長させ、続いて融液を成長方向に垂直に流動させて結晶の成長方向の傾きを調べることは、金属を用いては実験的に困難である。そこで、このような場合と結晶学的には同等であるように、柱状デンドライトから成るアルミニウム － 銅合金のチル上に同組成の合金融液を流して、「チル」内の結晶を柱状結晶として成長させた。

本節では、この拘束成長における柱状晶および柱状デンドライトの成長方向の傾きの、流速および合金組成依存性を明らかにする。

5－1－2　実験方法

0.5～3.9 wt% の銅を含有する約91Kg のアルミニウム － 銅合金を、99.9 wt% アルミニウムとアルミニウム － 50 wt% 銅母合金から図5－1－1に示す電気

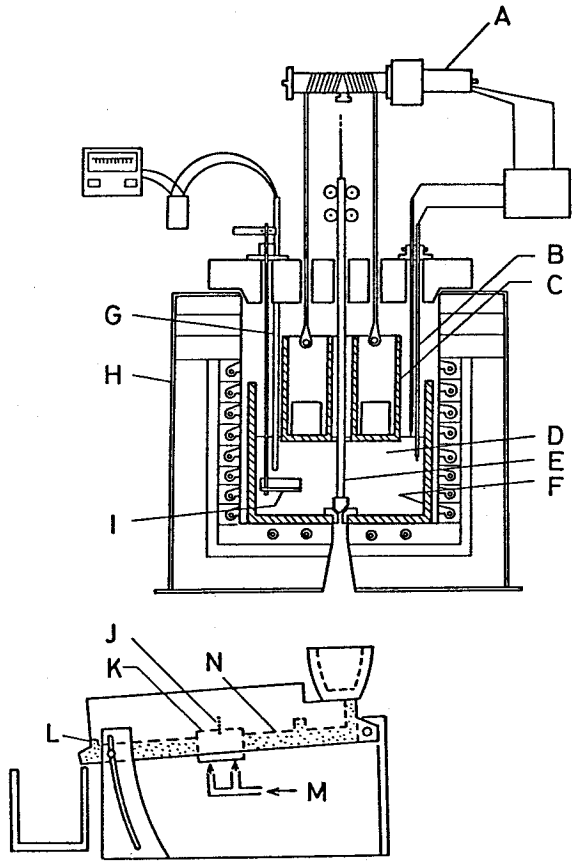


図 5-1-1　実験装置。
A：モーター、　B：湯面位置検出器、　C：ステンレス鋼製浸漬体、　D：合金溶湯、　E：ストッパー、　F：ルツボ
G：熱電対、　H：電気炉、　I：攪はん器、　J：熱電対、
K：「チル」、　L：堰、　M：冷却水、　N：流路

炉を用いて溶製した。ストッパーを引き上げることによって、電気炉内のルツボ底に取り付けた直径５ mm の流出孔から６０Ｋの過熱度を持った合金融液を流出させ、幅２.５ cm の耐火物製流路に流した。流路には図５－１－１に示すように、その底面の一部として合金融液と同一組成のアルミニウム － 銅合金「チル」を設置してある。「チル」は長さ７ cm 、幅２.５ cm 、高さ５ cm であり、その上面にデンドライトの１次枝が垂直となった柱状晶組織から成っている。「チル」上面は流路底よりも１ cm 高くなるように取り付けてある。融液流動前にガスバーナーで「チル」を約５８０ K に予熱した。流路を流れてきた融液の一部は、最初「チル」上で凝固する。融液の流動を続けると、やがて凝固層は再溶解し「チル」自体も上部が溶け始める。最初の「チル」上面から８ mm 下方の

「チル」内に置いた熱電対が合金の融点に達したときに、「チル」下面を水冷した。この結果、「チル」を形成する柱状晶が成長し始め、その成長方向が流れの上流側に傾く。流動融液中を成長する柱状晶は「チル」の柱状晶と結晶学的につながっており、静止融液中を成長してきた柱状晶が成長途中で流れに遭遇する場合に相当する。図５－１－１に示すように５ mm 間隔で流路に取り付けた５本のクロメル － アルメル熱電対で、凝固進行中の各点の温度を測定した。熱電対は直径０．１ mm であり、熱接点を除いてスミセラムＳ －２０８Ｄ（住友化学工業製）でコーティングした。冷却曲線から求めた柱状晶の成長速 度は０．５～２ mm/s であった。流路の傾斜あるいは流路下流端に設置した堰の高さを変 えることによって、融液の流速を変化させた。流速は単位時間当たりの流量を流れの断面積で割って求めることができ、その値は４～４０ cm/s であった。実験中の流速を一定に保つために、ルツボ内の融液中に浸漬してあるステンレス鋼製の容器を自動的に降下させてルツボ内の湯面高さを一定にした。この容器は融液と反応しないように、スミセラムＳ－２０８Ｄとアルミナセメントでコーティングした。

成長開始時の「チル」表面に平行で、かつそこから３ mm 離れた横断面のミクロ組織を観察するために、また、流れに平行でかつ「チル」面に垂直な縦断面のマクロ組織とミクロ組織を観察するために、得られた鋳塊を切断した。マクロ組織顕出のために、試片を３４８ Ｋの１０ ％ＮａＯＨ水溶液で４０ ｓ 間腐食後、濃HNO_3で腐食生成物を除去した。ミクロ組織顕出にはＶｉｌｅｌｌａ氏液（ＨＦ２０ｃｃ＋$HNO_3$１０ｃｃ＋グリセリン３０ｃｃ）を用いた。柱状デンドライトの結晶方位測定はエッチピット法によった。エッチピット用の腐食液には、ＨＣｌ７１ｃｃ＋ＨＦ４ｃｃ＋CH_3OH２５ｃｃを用い、２８０ Ｋ で３～７ ｓ 間腐食した。ミクロ組織あるいはエッチピット観察用試片は腐食前に電解研磨した（電解液：$HClO_4$２０ｃｃ＋C_2H_5OH１８０ｃｃ、電解条件： ２７７ Ｋ、１５Ｖ、６０ ｓ ）。

５－１－３ 実験結果

５－１－３－１ 鋳塊のマクロ組織と柱状晶の成長方向の傾き

４、１０、および、４０ cm/s の流速下で凝固させたアルミニウム － ３.９ wt% 銅合金鋳塊の縦断面のマクロ組織を、図５－１－２（ａ）～（ｃ）に示す。 これらの図で

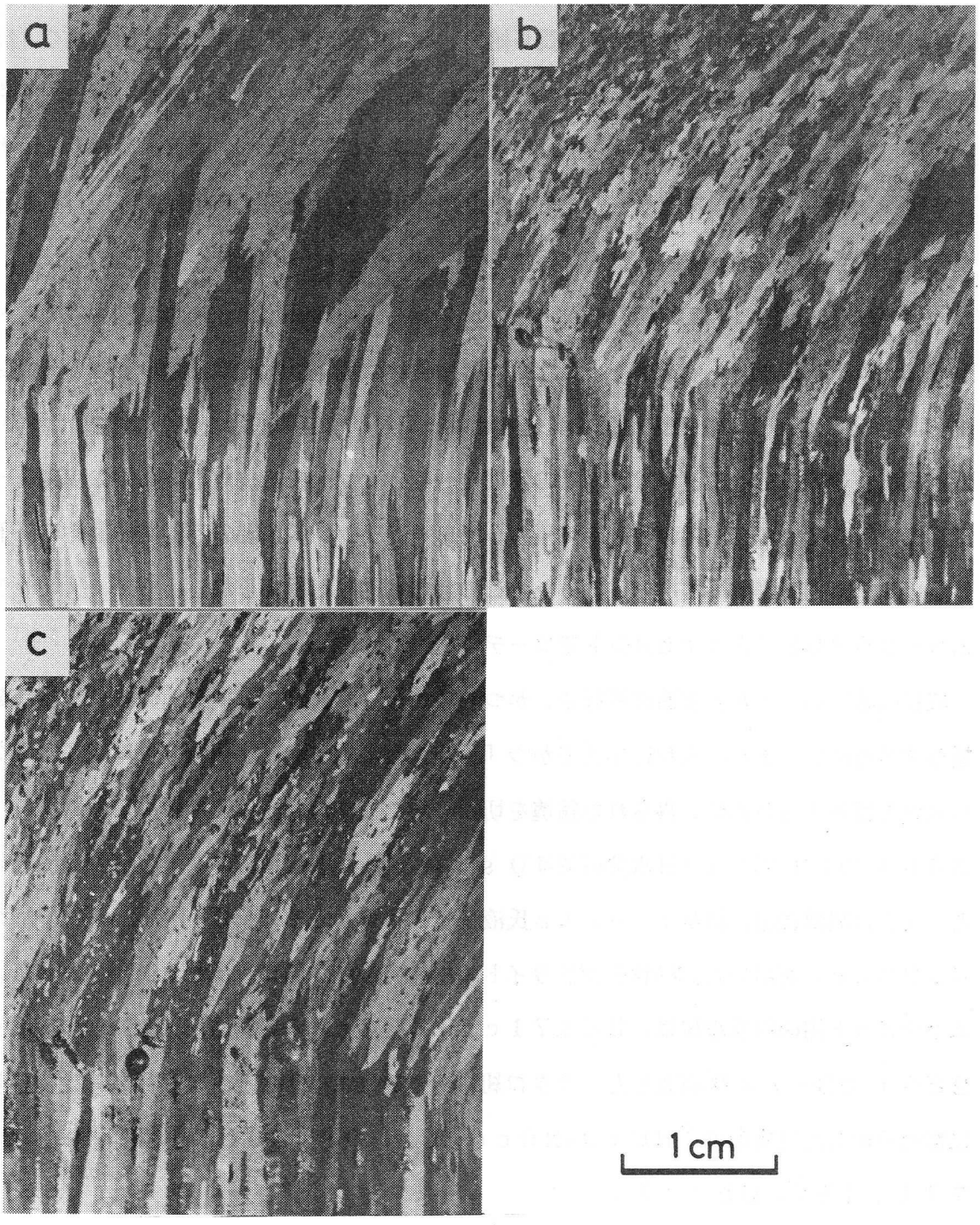


図 5-1-2　アルミニウム － 3.9 wt% 銅合金試料縦断面上での
マクロ組織。融液の流動方向は図中で右から左向き。
流速は (a) 4 cm/s 、(b) 10 cm/s 、(c) 40 cm/s 。

下半分は「チル」自体の組織である。融液流動下で成長した柱状晶は「チル」の柱状晶と結晶学的につながり、その成長方向は流れの上流側へ傾く。流れが速くなるにつれて柱状晶の成長方向の傾きが大きくなるとともに、凝固中に新しい結晶が生成する。「チル」の上流部分は下流部分よりも速く融解するが、この不均一な融解は柱状晶の成長方向の傾角にあまり影響しない。ここで、柱状晶の傾角は流路の底面の法線と柱状晶の成長方向がなす角度である。流速が１０ cm/s の場合、「チル」から成長した柱状晶の成長方向の傾角は図５－１－３に示すように、銅含有量の増加とともに僅かに大きくなる。銅含有量が高くなると「チル」と連続して成長する柱状晶は短くなり、凝固中に多数の新しい結晶が形成される。この意味で、銅含有量の増加は流速の増加と同じ効果を持っている。銅含有量が高くなると結晶はよりデンドライト的になり、デンドライト枝は融液の流れによって溶断または破断[(10)-(16)] されやすくなる。デンドライト枝の分断現象が生じていることは、鋳塊の下流部分には上流部分よりも等軸晶が多く含まれていることからも明白である。

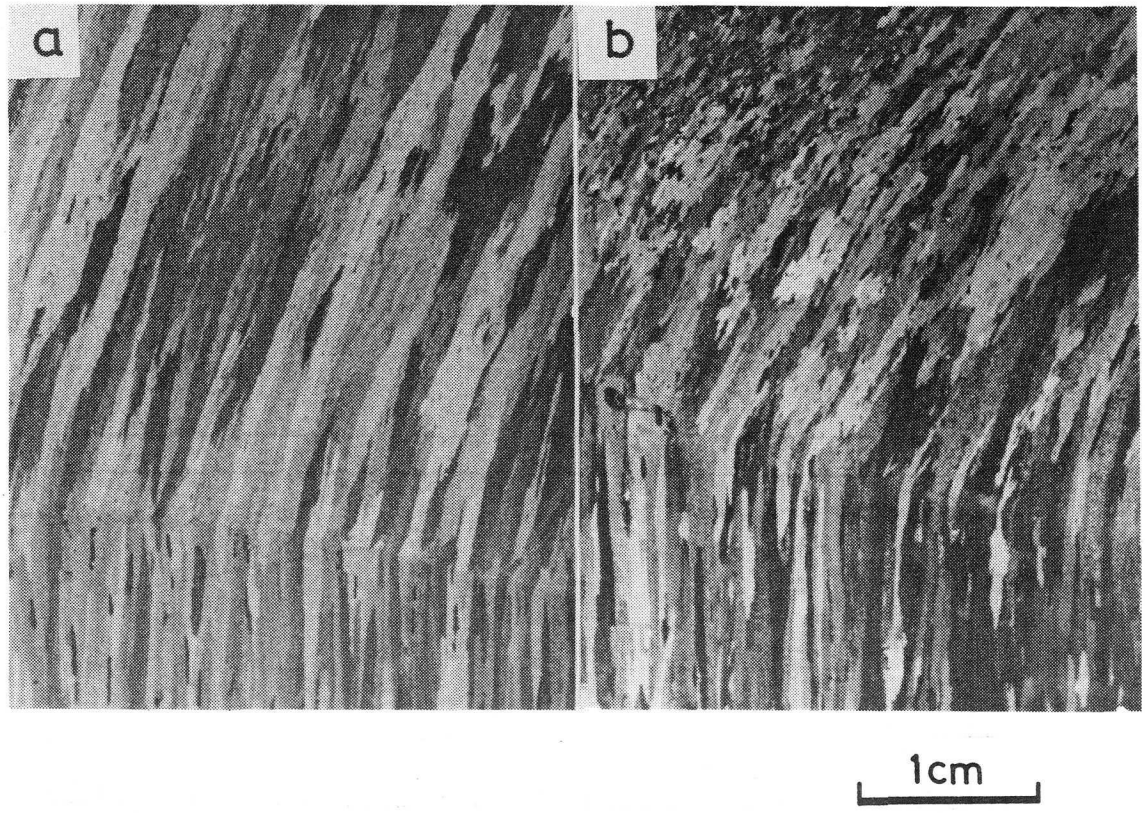


図　5-1-3　試料縦断面上でのマクロ組織。
融液の流動方向は図中で右から左向きであり、流速は１０ cm/s。
合金の銅含有量は　(a) 1.0 wt% 、(b) ３.９ wt% 。

図５－１－４に「チル」から成長した柱状晶の成長方向の傾角と流速との関係を示す。流速が大きくなるに従い大略の傾向として傾角は増加する。柱状晶の成長方向の傾角と銅含有量の関係は図５－１－５に示すようになる。流速１０ cm/s では銅含有量とともに傾角は増加する。しかし、流速４ cm/s では傾角は１ wt% 銅で最大値を持ち、２ wt% 銅以上になると極端に小さい値となる。本実験での成長速度の範囲では、柱状晶の成長方向の傾角は成長速度にあまり依存しない。

５－１－３－２　鋳塊のミクロ組織と柱状デンドライトの成長方向の傾き

流速が４ cm/s 、および４０ cm/s の場合でのアルミニウム　－　銅合金鋳塊の縦断面のミクロ組織を図５－１－６に示す。融液の流れの方向は図中で右から左向きである。「チル」の柱状デンドライトと結晶学的につながって流動融液中を成長する柱状デンドライトの成長方向は、柱状晶の成長方向と同じく流れの上流側へ傾く。しかし、その傾きは柱状晶の傾きよりもかなり小さい。

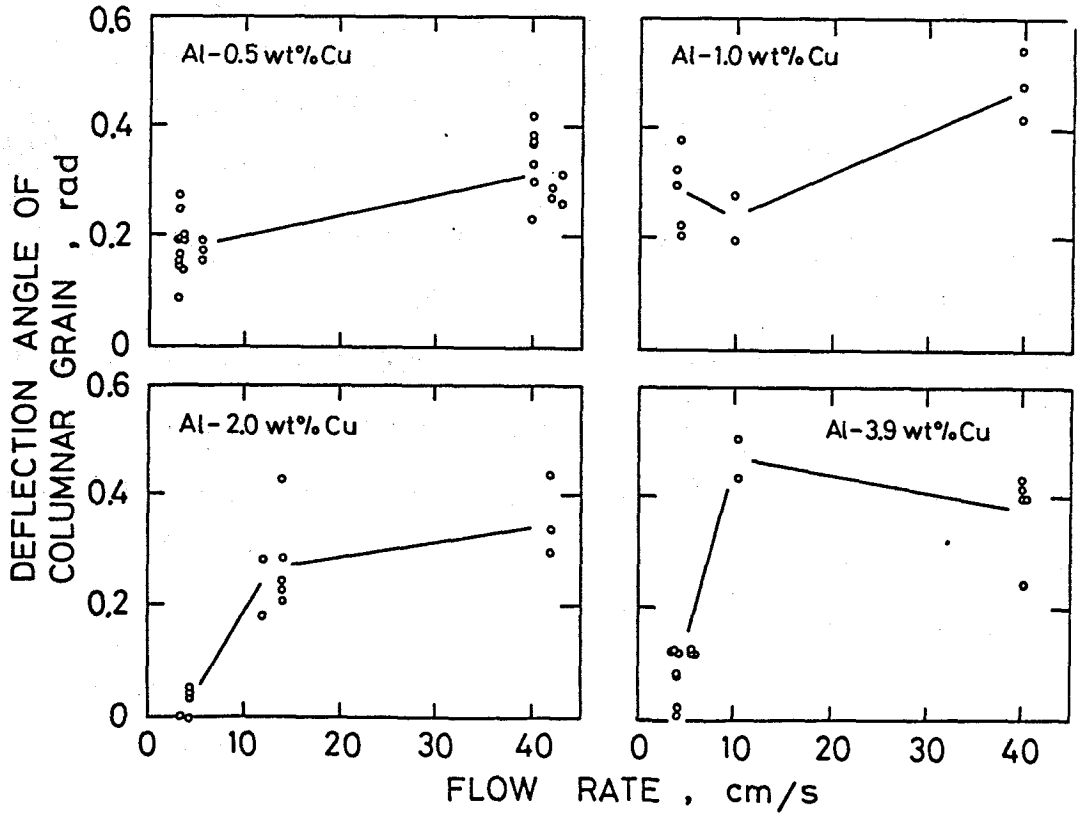


図　5-1-4　柱状晶成長方向の傾角と流速の関係。

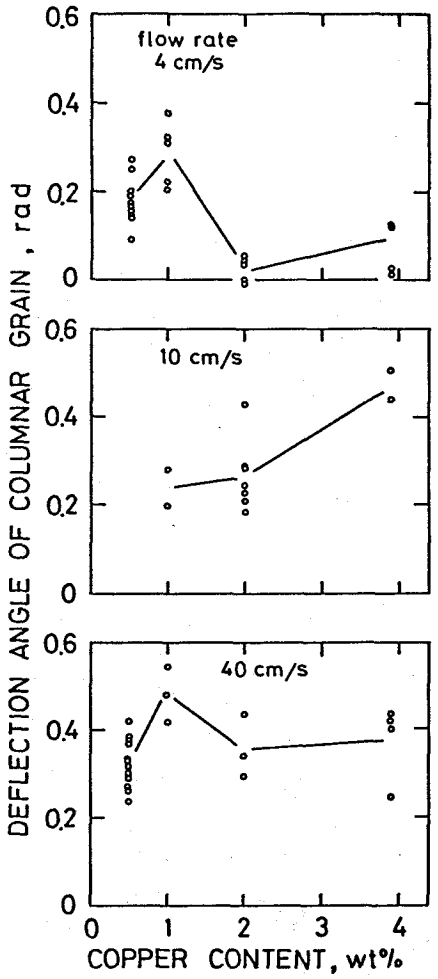


図 5-1-5　柱状晶成長方向の傾角と銅含有量の関係。

図５－１－７は、４０ cm/s の流速下で凝固した銅含有量が異なる鋳塊の横断面上のミクロ組織を示す。図で融液の流動方向は右から左向きである。デンドライトセルは細長い形状をしているが、その長軸は流動方向に平行となる傾向がある。さらに詳細に観察すると、デンドライトの１次枝から成長した２次枝は流れの下流よりも上流側に長く伸びている。金属と同様のデンドライト凝固をする透明有機物質[4,6]や氷[1]が流動融液中で成長する場合には、２次枝が流れの上流側へ優先的に成長することが古くから知られているが、金属でこの現象が確認されたとの報告はこれまでにない。図５－１－８に、柱状デンドライトの成長方向が結晶学的な［１００］方向となす角度の、銅含有量および流速依存性を示す。この角度は、柱状デンドライトの成長方向が流路底面の法線となす角度に等しい。その角度は流速の増加とともに大きくなるが、銅含有量が増えると逆に減少する。

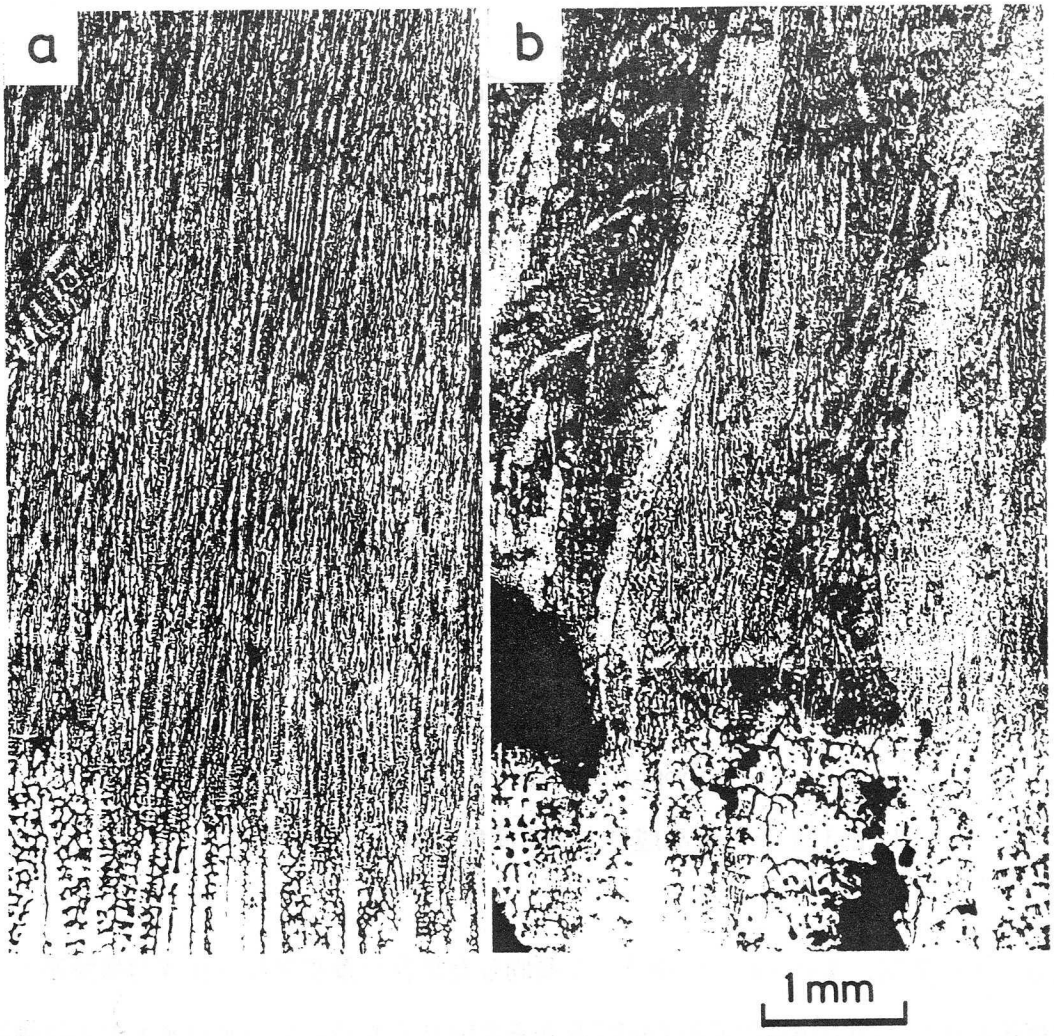


図 5-1-6　アルミニウム － 3.9 wt% 銅合金試料の縦断面上のミクロ組織。融液の流動方向は図中で右から左向き。流速は (a) 4 cm/s 、(b) 40 cm/s 。

図 5-1-7 「チル」面から3 mm の距離にある横断面上のミクロ組織。融液の流動方向は図中で右から左向き、流速は40 cm/s 。合金の銅含有量は (a) 0.5 wt% 、(b) 1.0 wt% 、(c) 2.0 wt% 、(d) 3.9 wt% 。

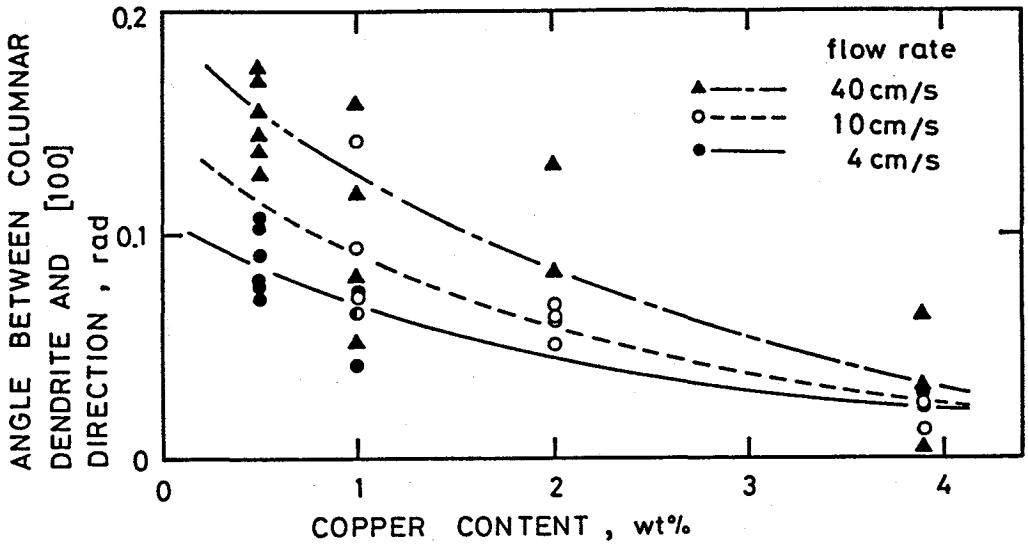


図 5-1-8　デンドライトの成長方向が［１００］方向となす角度。

５－１－４　考察

本研究により、「チル」と結晶学的につながって流動融液中を成長する柱状晶とそれを構成する柱状デンドライトの成長方向が、それぞれ流路底面の法線（結晶学的には［１００］方向）となす角度は互いに異なることが明らかとなった。柱状晶の成長方向の傾角は柱状デンドライトのそれよりも大きい。また、１０ cm/s 以上の流速では、この両者の傾角の銅含有量依存性は異なる。これらのことから、流動融液中で成長する際に柱状晶と柱状デンドライトが傾く機構は異なることがわかる。

５－１－４－１　柱状デンドライトの成長方向が傾く機構

「チル」から成長する柱状デンドライトは「チル」の結晶と結晶学的につながっているので、その成長方向は相反する２つの因子によって決定される。その１つは、柱状デンドライトの成長方向を［１００］方向に保とうとする性向であり、他方は柱状デンドライトを流れの上流側へ傾けて成長させようとする流れの効果である。後者は，流れのために，成長しているデンドライトの１次枝の先端周囲の温度分布(1)や溶質濃度分布(2)が上流側と下流側で非対称になることによると言われている。静止融液中で面心または体心立方晶金属を凝固させる場合、セル状凝固では結晶の成長方向は熱流方向に大きく依存するが、溶質濃度や成長速度が増加するにつれてその成長方向は熱流方向からはずれて［１００］

方向を指向するようになることが知られている[17-19]。このことは、合金の凝固形態をデンドライト的にする因子、すなわち、溶質濃度や成長速度の増加は、結晶の成長方向をデンドライト固有の優先成長方向である［１００］方向に一致させようとする効果を持つことを示す。従って、一定の流速において溶質濃度が増えると、柱状デンドライトの成長方向が［１００］方向から上流側へ大きく傾いて成長することは困難となる。一方、流速が大きくなると柱状デンドライト周囲の温度分布や濃度分布の非対称性が増大し、柱状デンドライトの成長方向の傾きは大きくなる。

５－１－４－２　柱状晶の成長方向が傾く機構

柱状晶の成長方向の傾きは、それを構成する柱状デンドライトの１次枝と、１次枝から上流側へ優先的に成長する２次枝との競争成長によって決定される。柱状晶の成長方向が柱状デンドライトのそれよりも大きいという現象を説明するために、図５－１－９に示すモデルを提案する。岡本[4]らは金属と同様のデンドライト形態で凝固する透明有機物質

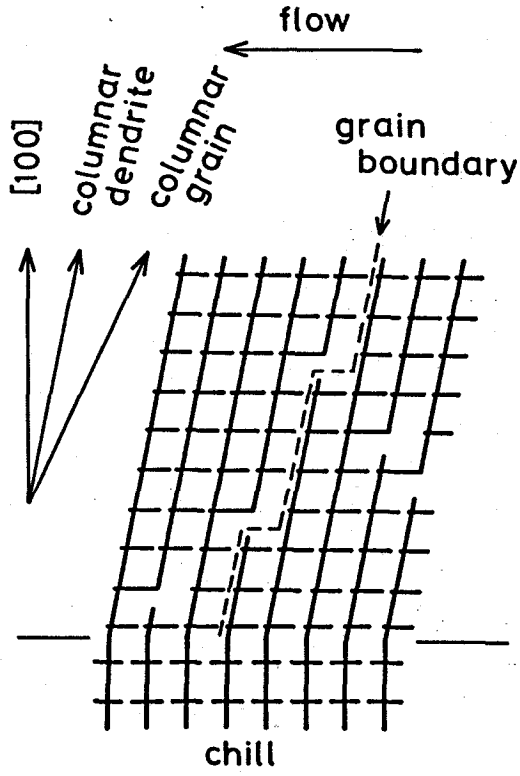


図　5-1-9　融液流動下で成長する柱状晶と柱状デンドライト。

を用いて、柱状デンドライトの成長におよぼす融液の流れの影響を調べた。それによると、静止融液中で多数の柱状デンドライトが並行して成長しているときに融液を流動させると、成長速度がデンドライト間で不均一になり成長の遅れるデンドライトがある。ある柱状デンドライトの成長が抑制されると、その成長方向前方の融液中に広い空隙が形成される。このデンドライトの下流側に隣接するデンドライトの２次枝は上流側へ優先的に成長して、この空隙を埋める。さらに、この２次枝から生成した３次枝は１次枝と同様に成長する。この過程は鋳塊内のどのデンドライトに対しても起こるが、結晶粒界に接して上流側にあるデンドライトの成長が抑制されると、図５－１－９に示すように結晶粒界は１次枝間隔の距離だけ流れの上流方向へ移動する。この現象が発生する頻度は、合金組成、融液の流速、および成長条件に依存すると考えられる。

融液の流れが速くなるとデンドライトの成長速度の不均一さは増大し、成長が抑制されるデンドライトの数は多くなる。合金融液の銅含有量が増えると、デンドライトの１次枝間隔は一般に広くなる[20]。流速が４０ cm/s の場合について、成長が始まった「チル」面から３ mm の距離にある横断面上で一次枝間隔を測定した。既述のように、デンドライトセルは長軸がほぼ流れの方向に向いた楕円形状をしているので、長軸方向に互いに隣接したデンドライトセルの一次枝間隔を測定した。銅含有量が１.０および２.０ wt% の試料の１次枝間隔は、それぞれ２１５ μm 、および２６０ μm である。１次枝間隔が広いと柱状デンドライトの成長が抑制されたときの結晶粒界移動距離が長くなるため、１０ cm/s 以上の流速では、合金の銅含有量が増すにつれて柱状デンドライトの成長方向の傾きは大きくなると考えられる。

融液の流速が４ cm/s の場合には、柱状晶の傾きは合金の銅含有量が１.０ wt% のときに最大値をとり、２.０ wt% 以上では小さくなる。市川ら[3]は、アルミニウム基２元合金を遠心鋳造し、得られた試料における柱状晶の成長方向の傾角を測定した。その結果、アルミニウム － 銅合金では銅含有量が０.８～２.０ wt% のときに傾角が最大となった。これは本研究での流速４ cm/s での結果とほぼ一致している。銅含有量が高いと固液共存域は広くなるので、流速が遅いときには流れが固液共存域内へ深く浸入することは困難となり、柱状晶の成長方向の傾きは小さくなる。

図５－１－２（ａ）に興味深い現象が見られる。「チル」から離れた所でいくつかの結

晶が生成し、その成長方向の傾きは「チル」から連続して成長してきた柱状晶の成長方向の傾きよりもかなり大きい。前者は非拘束成長した柱状晶であり、これについては次節で述べる。

5－1－5　結言

銅を0.5～3.9 wt% 含有するアルミニウム － 銅合金を4～40 cm/s の融液流動下で一方向凝固させ、流動下で成長した柱状晶および柱状デンドライトの成長方向が流れの上流側へ傾く角度を測定した。本研究での結晶成長は、静止融液中で成長してきた結晶が成長途中で融液の流動に遭遇したために傾く場合（拘束成長）に相当する。得られた結果は次の通りである。

（1）柱状晶の成長方向の傾角は、柱状晶を構成する柱状デンドライトのそれよりも大きい。

（2）柱状デンドライトの成長方向の傾角は融液の流速とともに増加するが、合金の銅含有量が増えると減少する。柱状デンドライトの成長方向の傾角は、柱状デンドライトが優先成長方向である［100］方向を堅持しようとする性向と、流れによって上流側へ傾いて成長しようとする性向の釣合いによって決まる。

（3）柱状晶の成長方向が流れの上流側へ傾く現象は、柱状デンドライトの2次枝が上流側へ優先的に成長することによる。

５－２節　　非拘束成長における柱状晶および柱状デンドライトの成長方向

５－２－１　緒言

鋳型壁近傍で結晶が核生成し柱状晶として成長する全期間にわたってバルク融液に流動がある場合には、柱状晶の成長は非拘束成長となる。本節では、柱状晶およびそれを構成する柱状デンドライトの非拘束成長について、結晶の成長方向の傾きと流速および合金組成との関係を調べ、拘束成長での結果と比較検討する。

５－２－２　実験方法

９９.９ wt% アルミニウムとアルミニウム　－　５０ wt% 銅母合金から、銅を０.５～８.８ wt% 含有するアルミニウム　－　銅合金を溶製した。この合金約８０ Kg を前節の図５－１－１で示したのと同じ電気炉で溶解し、ルツボ底の流出孔から落下させ、耐火物製流路に流した。流路底の一部として取り付けたチルから融液流動下で柱状晶を成長させた。流路の傾斜を変えることによって融液の流速を変化させた。

流速が１３～９０ cm/s の時には、チルとして、長さ２０ cm 、幅８.５ cm 、厚さ１０ cm の銅ブロックを用いた。この場合には、ルツボ内の融液の過熱度は２５ K であり 、流出孔の直径は７ mm とした。融液を流すと、チル面上にまずチル晶から成る凝固層が形成され、続いて流動下での成長に最も好都合な結晶方位を持つチル晶が柱状晶として成長する。凝固進行中の温度を、チル面から１０、１７、２４、３１および３８ mm の位置に取り付けた熱電対で測定した。

流速が４ cm/s と小さいときにはチルとして溶湯と同組成の等軸晶から成る長さ７ cm 、幅２.５ cm 、厚さ５ cm の「等軸晶チル」を用いた。「等軸晶チル」を、その上面 が流路底から１ cm 突出するように流路に取り付けた。ルツボ内の融液の過熱度を６０ Kとし、流出孔の直径を５ mm とした。前節での実験と同様に「等軸晶チル」の突出部が融液によって再溶解したときに「チル」下面を水冷し、融液流動下で柱状晶を成長させた。この柱状晶の成長様式は、銅チルから成長した柱状晶のそれと同じく非拘束成長である。銅チルを用いた実験では、ルツボ内融液の過熱度は「等軸晶チル」でのそれよりも低いが、柱状

晶の成長速度は両者でほぼ等しいので、両者での実験結果を同等に扱うことができる。

チル上で凝固した鋳塊を流れに平行で、かつチル面に垂直な縦断面で切断し、そのマクロ組織を観察した。また、縦断面上および柱状晶の成長方向に垂直な横断面上で、ミクロ組織を観察した。柱状晶および柱状デンドライトの成長方向が流路底面の法線となす傾角を、流速と合金の銅含有量の関数として測定した。また、柱状デンドライトの成長方向が［１００］方向となす偏向角度をエッチピット法で測定した。

５－２－３　実験結果

５－２－３－１　鋳塊のマクロ組織と柱状晶の成長方向の傾き

約２０ cm/s の融液流動下で銅チル上に凝固した鋳塊の縦断面マクロ組織を図５－２－１に示す。図中で流れは右から左向きである。チル面近傍に微細な等軸晶から成るチル層が形成され、そこから成長する柱状晶の成長方向は上流側へ傾く。柱状晶の成長方向の傾角は鋳塊内で一定ではなく、チル面から遠ざかるにつれて大きくなる。しかし、柱状晶の成長速度が０.５～２.０ mm/s となるチル面から１０～３０ mm の位置では、傾角はほぼ一定である。 このことは、柱状晶の傾角はその成長速度に依存するが、０.５～２.０ mm/s の範囲では成長速度によってほとんど変化しないことを意味している。従って、チル面から１０～３０ mm の位置での柱状晶を対象として傾角を測定した。銅含有量が０.５ wt% の合金を銅チル上で凝固させた場合には、全ての流速においてチル面近くの柱状晶組織は図５－２－１（ａ）からわかるように不規則となる。これらの鋳塊では、柱状晶の成長方向は全体として上流側へ傾いているが、柱状晶の成長方向の傾角測定は行なわなかった。０.５ wt% 銅合金試料に不規則な柱状晶組織が現われる理由は明らかでない。

種々の流速下で凝固したアルミニウム － ２.１ wt% 銅合金鋳塊の縦断面の組織を図５－２－２に示す。図５－２－１、図５－２－２から、合金の銅含有量、あるいは流速が増大すると柱状晶帯内に新たな結晶が現われ、組織に等軸晶が多く含まれるようになることがわかる。銅含有量の増加に伴い、成長する結晶はよりデンドライト的になり枝は細くなる。その結果、流れによって溶断または破断されやすくなる。

チルの法線方向から測った柱状晶成長方向の傾角と流速との関係を図５－２－３に示す。傾角は流速が４ cm/s でかなり大きな値をとり、それ以上流れが速くなっても少ししか増

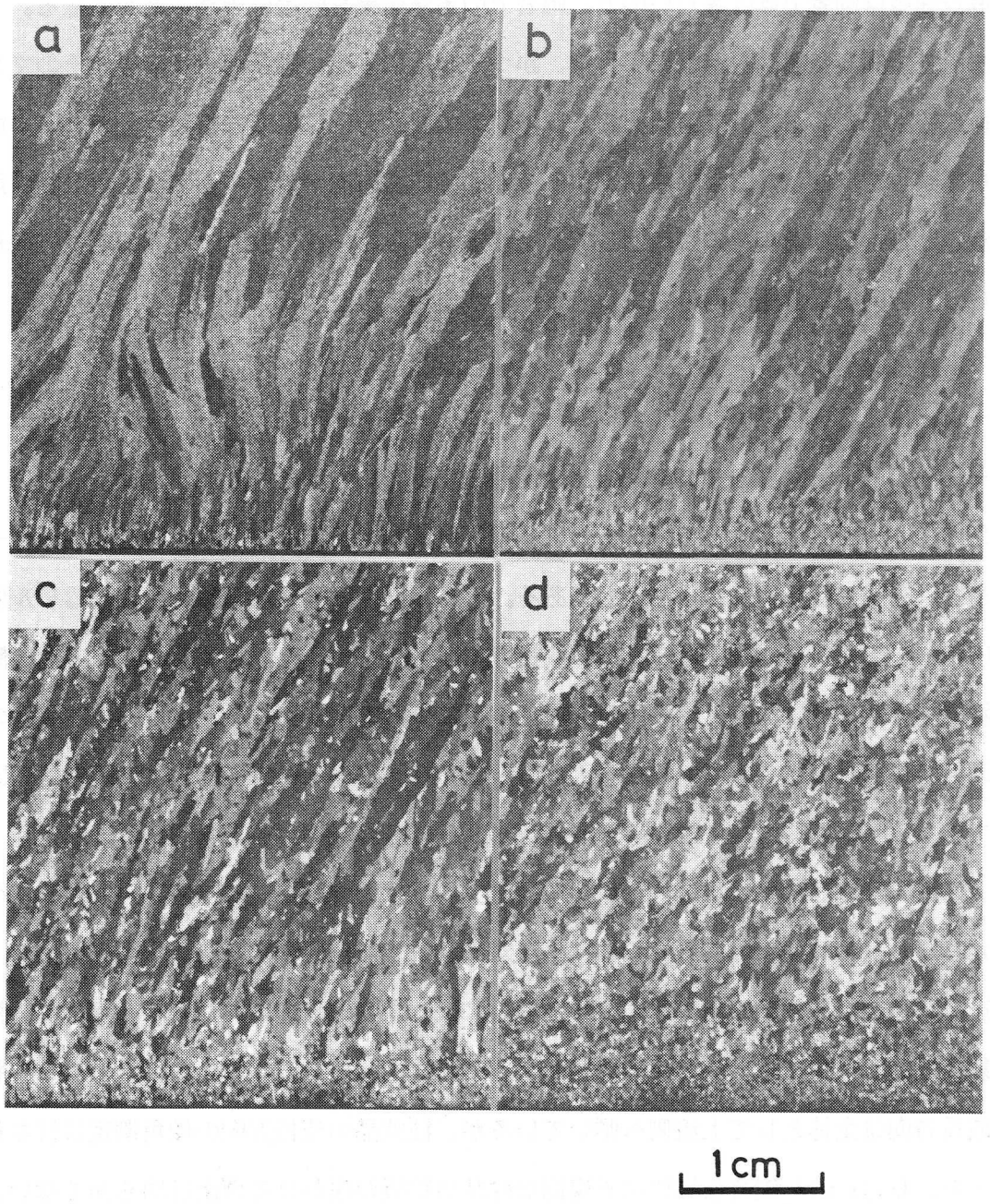


図 5-2-1　試料縦断面上でのマクロ組織。融液の流動方向は
図中で右から左向き、流速は約２０ cm/s。
合金の銅含有量は (a) ０.５ wt% 、(b) ２.１ wt% 、
(c) ４.０ wt% 、(d) ８.８ wt% 。

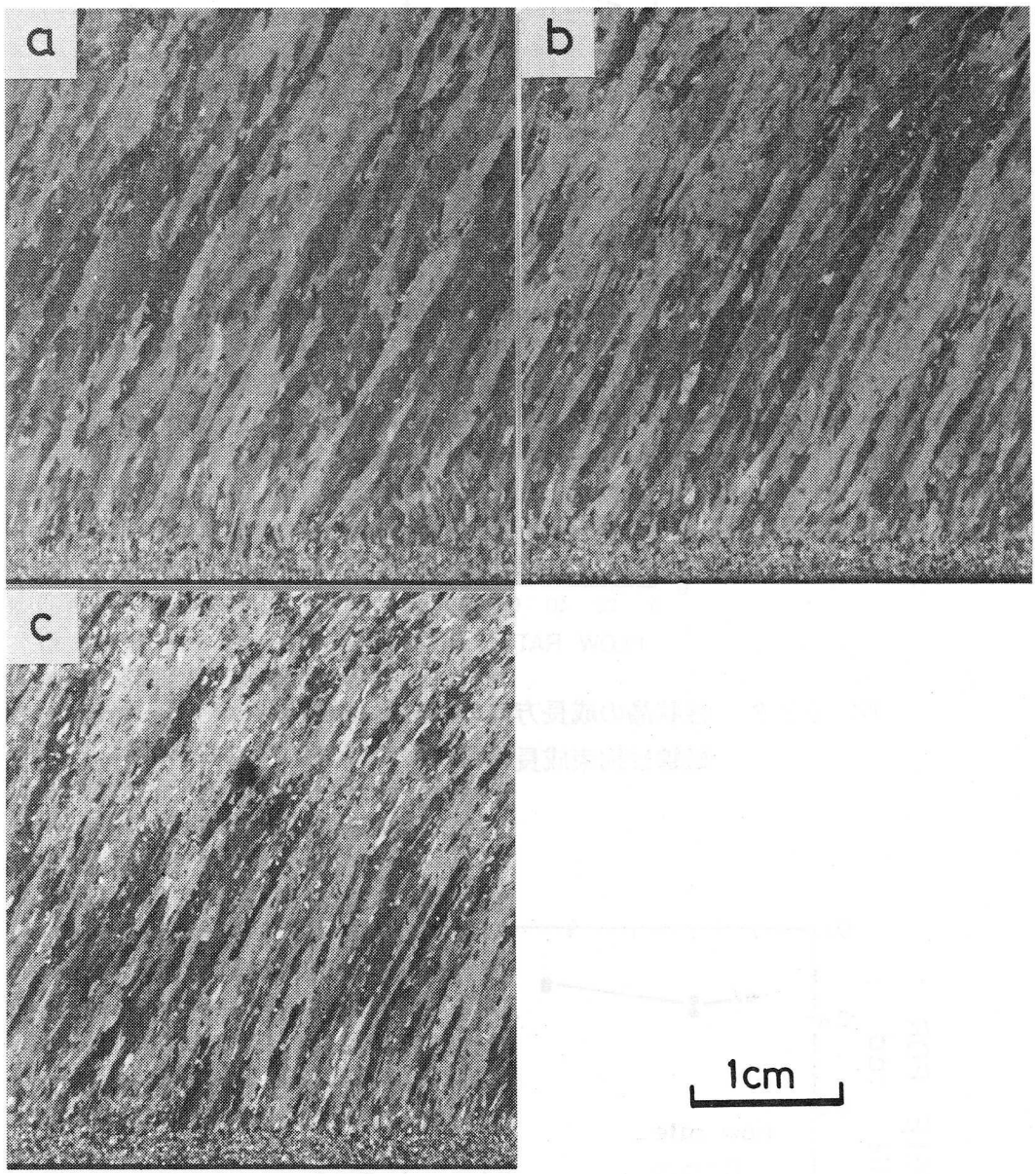


図 5-2-2　アルミニウム － 2.1 wt% 銅合金試料の縦断面上のマクロ組織。融液の流動方向は図中で右から左向き。流速は (a) 22 cm/s 、(b) 47cm/s 、(c) 67 cm/s。

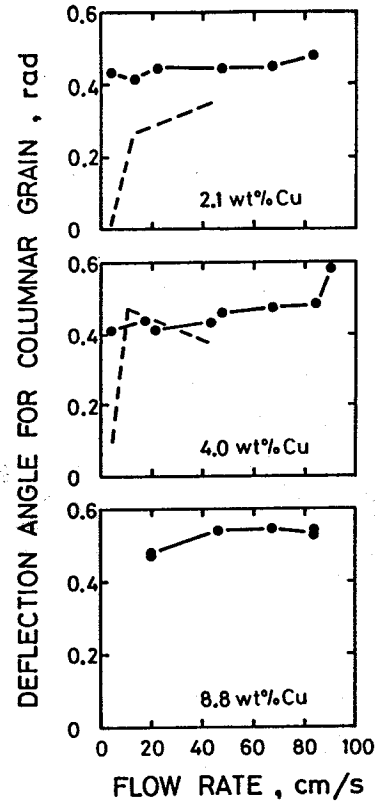


図 5-2-3　柱状晶の成長方向の傾角と流速の関係。
破線は拘束成長での結果。

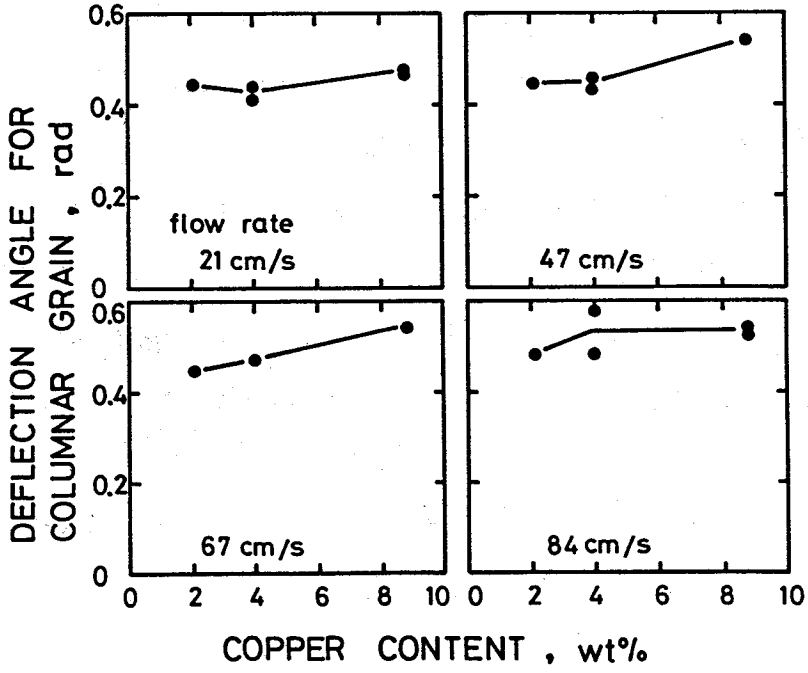


図 5-2-4　柱状晶の成長方向の傾角と銅含有量の関係。

大しない。4 cm/s 以下での傾角の流速依存性は非常に大きいと考えられる。図5－2－3で合金の銅含有量が2.1 wt% および4.0 wt% の場合の破線は、拘束成長における柱状晶成長方向の傾角と流速の関係を示す。拘束成長と非拘束成長での傾角の差異は、特に4 cm/s の流速で著しい。4 cm/s の流速における両成長様式の実験では、融液と同組成のアルミニウム － 銅合金「チル」を使用しており、また、ルツボ内の融液の過熱度や柱状晶の成長速度もほぼ同じである。従って、拘束成長と非拘束成長での柱状晶成長方向の傾角の差は成長様式の差異そのものに起因すると考えられる。

柱状晶成長方向の傾角におよぼす合金の銅含有量の影響を図5－2－4に示す。傾角は銅含有量とともに、わずかに増加する。

5－2－3－2 鋳塊のミクロ組織と柱状デンドライトの成長方向の傾き

銅チルから約20 mm 離れた縦断面におけるアルミニウム－2.1 wt% 銅合金鋳塊のミクロ組織を図5－2－5に示す。柱状晶の成長方向は、それを構成する柱状デンドライトの成長方向に平行である。これは、柱状晶の成長方向が柱状デンドライトのそれよりも流れの上流側へ大きく傾くという拘束成長での結果と異なる。図5－2－6は、アルミニウム － 2.1 wt% 銅合金鋳塊の、チル面から17 mm 離れた位置における横断面のミクロ組織である。流速が大きいほど、組織中に多くの等軸晶が混在するようになる。流れの上流側へ優先的に成長したデンドライトの2次枝や、拘束成長において見られたような流動方向に平行な楕円形のデンドライトセルは観察されない。

図5－2－7は、柱状デンドライトの成長方向が結晶学的な［100］方向となす偏向角度の、流速および銅含有量依存性を示す。アルミニウム － 0.5 wt% 銅合金鋳塊については、柱状晶成長方向の傾きがほぼそろっている領域で偏向角度を測定した。アルミニウム － 8.8 wt% 銅合金鋳塊では、エッチピット観察から結晶方位を明確に決定することができない。図から、柱状デンドライトの成長方向（1次枝の成長方向）と［100］方向がなす角度は流速の増加とともに大きくなるが、銅含有量が増加すると減少することがわかる。これは、拘束成長において柱状デンドライトが示す傾向と同じである。図には、拘束成長において柱状デンドライトの成長方向が［100］方向から偏向する角度も示すが、それは一定の流速および銅濃度で比較すると、非拘束成長での値よりも

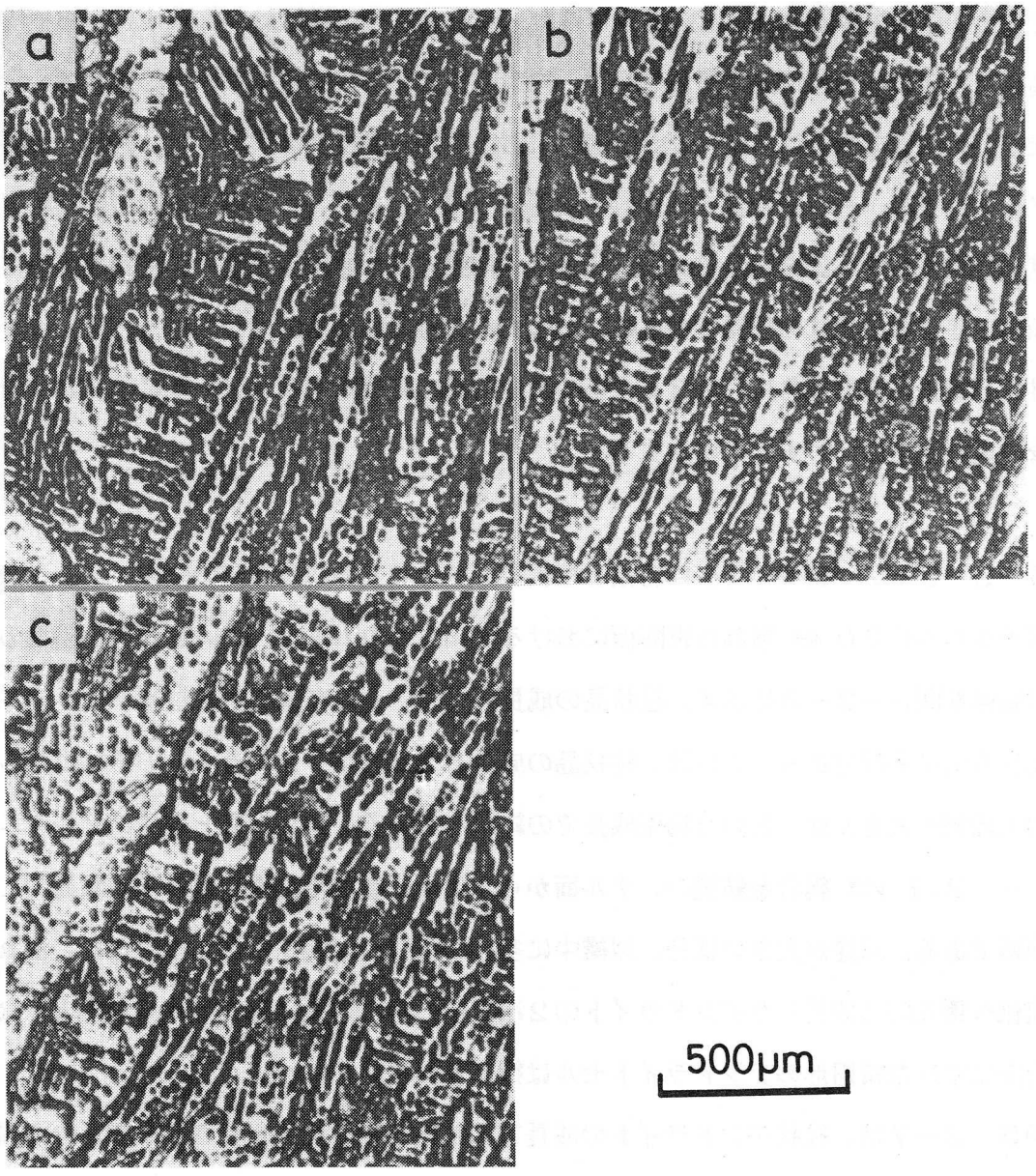


図 5-2-5　アルミニウム － 2.1 wt% 銅合金試料のチル面から２０ mm 離れた縦断面上でのミクロ組織。融液の流動方向は図中で右から左向き。流速は (a) ２２ cm/s 、(b) ４７ cm/s 、(c) ６７ cm/s。

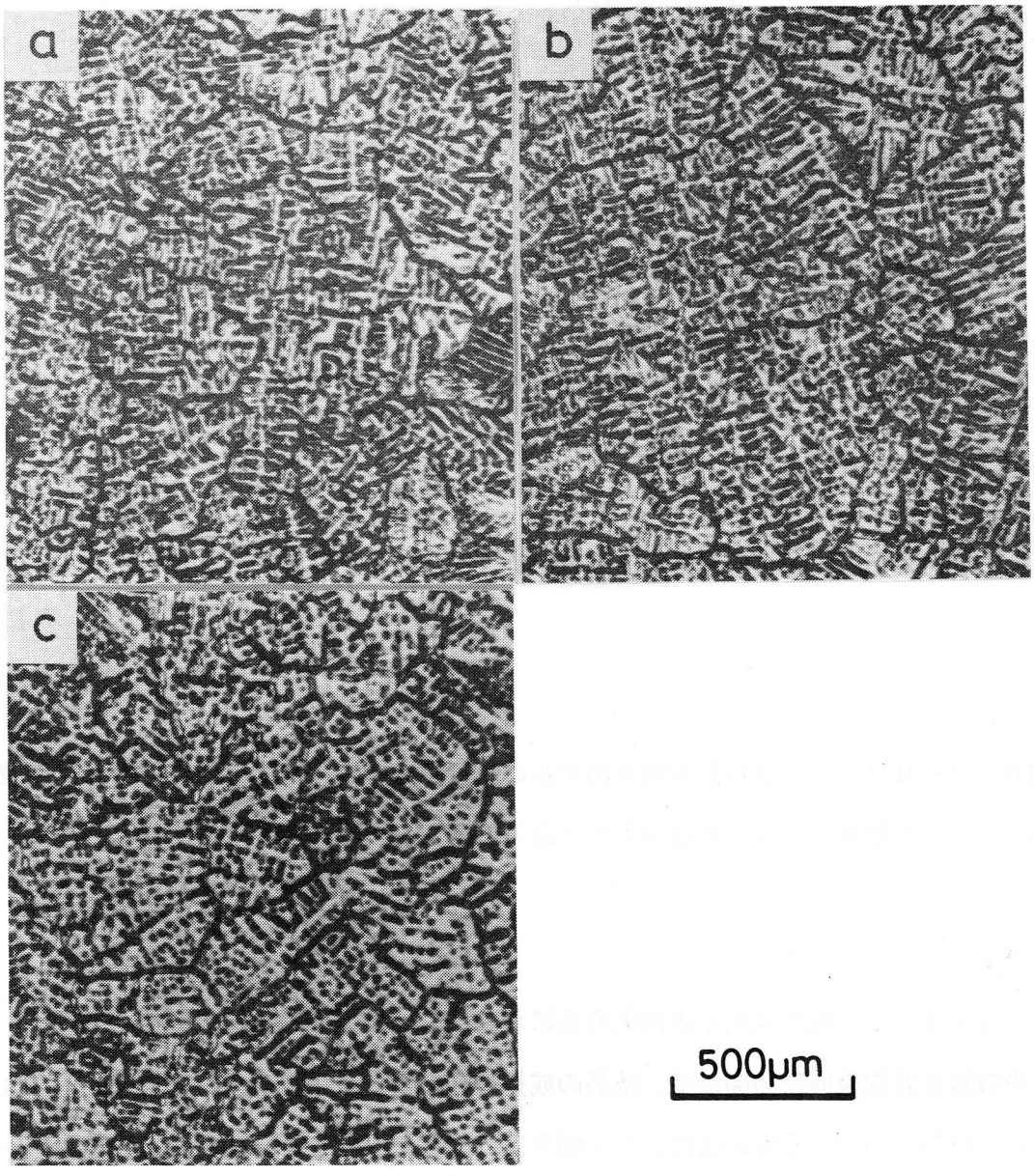


図 5-2-6　アルミニウム － 2.1 wt% 銅合金試料のチル面から17 mm 離れた横断面上でのミクロ組織。融液の流動方向は図中で右から左向き。流速は (a) 22 cm/s 、(b) 47 cm/s 、(c) 67 cm/s 。

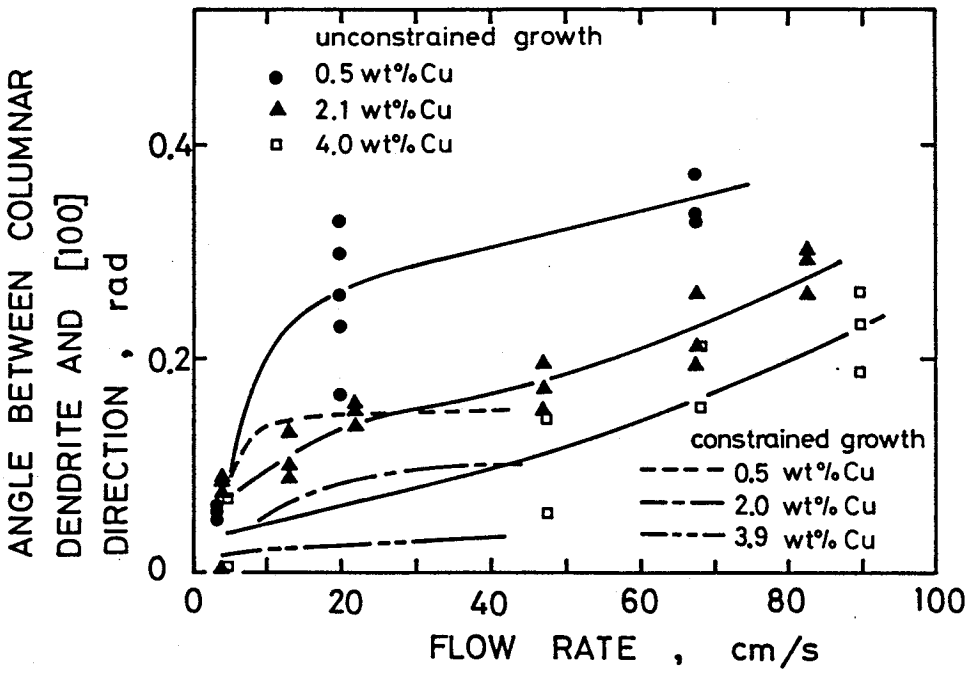


図 5-2-7　柱状デンドライトの成長方向が［１００］方向となす角度。

小さい。

図５－２－８は、［１００］方向が銅チルの法線となす角度である。この角度は銅濃度が高くなるほど増加するが、流速が大きくなると逆に減少する。

５－２－４　考察

５－２－４－１　拘束成長と非拘束成長における柱状晶の成長方向の傾角

拘束成長と非拘束成長の間には、結晶の成長方向に明白な差異がある。拘束成長では、柱状晶の成長方向がチル面の法線となす傾角は、柱状デンドライトのそれよりも大きい。一方、非拘束成長においては、柱状晶と柱状デンドライトの成長方向はほぼ平行である。柱状晶と柱状デンドライトの成長方向が互いになす角度は、デンドライトの１次枝と２次枝の競争成長によって決まることを前節で述べた。拘束成長において、成長の遅れた柱状デンドライトが流れの下流側に隣接するデンドライトから伸びてきた２次枝によって成長を阻止される様子を、図５－２－９（ｂ）に模式的に示す。成長阻止のためには、少くとも距離 ℓ_c の成長遅れが必要である。一方、非拘束成長では、２次枝が伸びる（１００）面は図５－２－９（ａ）に示すように凝固前面から傾斜している。このために、１次枝の

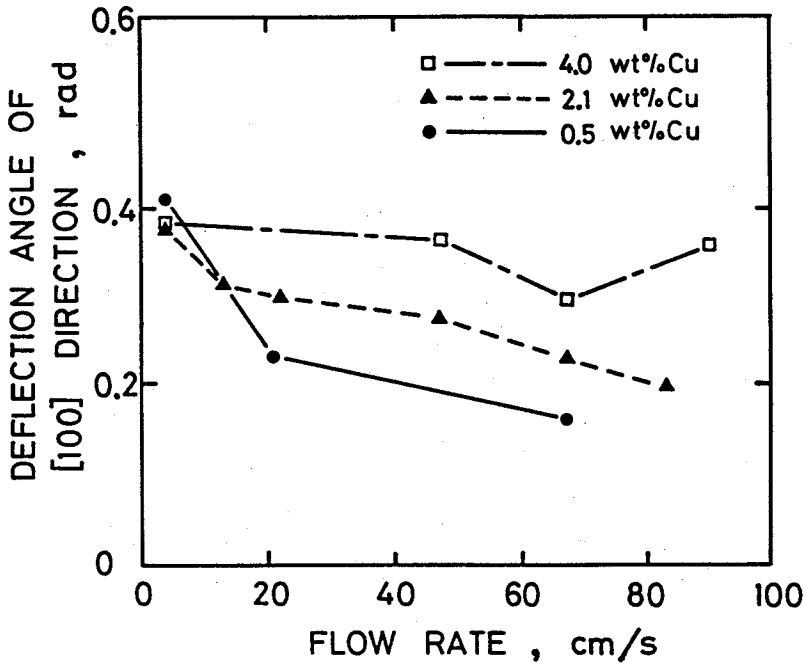


図 5-2-8 柱状デンドライトの［１００］方向がチル面の法線となす角度。

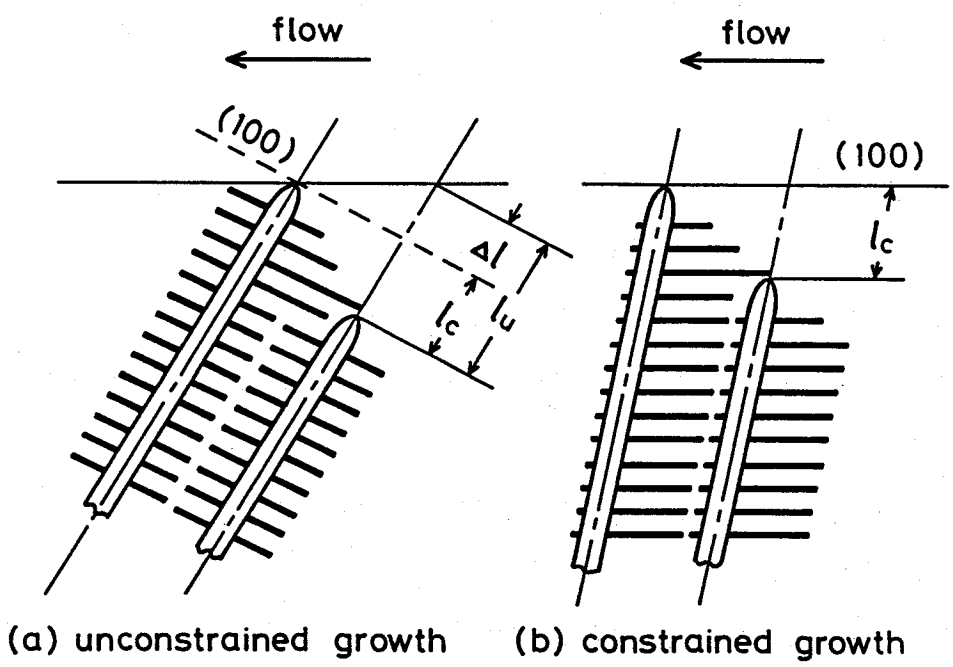


図 5-2-9 融液流動下におけるデンドライト１次枝の成長方向。

成長が阻止されるに必要な成長遅れℓ_u はℓ_c よりも$\Delta\ell$ だけ大きい。従って、非拘束成長では１次枝の成長を阻止することは困難となり、柱状晶と柱状デンドライトの成長方向は互いにほぼ平行になると考えられる。

５－２－４－２　拘束成長と非拘束成長における柱状デンドライトの成長方向の傾角

融液が柱状デンドライトの凝固前面に平行に流れるときには、柱状デンドライトの周囲で温度や溶質濃度の分布が非対称となる。その結果、柱状デンドライトの成長方向は［１００］方向から流れの上流側へ傾く。非拘束成長では拘束成長に比べて［１００］方向が流れの上流側へ大きく傾いているために、上に述べた温度や濃度分布の非対称性が著しい。このために図５－２－７に示すように、柱状デンドライトの成長方向が［１００］方向から上流側へ偏向する角度は、非拘束成長での方が拘束成長の場合よりも大きくなると考えられる。合金の銅濃度を高めると、柱状デンドライトはよりデンドライト的になり、その成長方向として静止融液中でのデンドライト優先成長方向である［１００］方向を指向する傾向が強まる。従って、図５－２－７に示すように、柱状デンドライトの成長方向が［１００］方向から偏向する角度は、銅濃度の増加とともに小さくなる。

５－２－５　結言

アルミニウム　－　０.５～８.８ wt% 銅合金を、４～９０ cm/s の融液流動下でチル面から非拘束成長させた。得られた結果は次の通りである。

（１）柱状晶の成長方向は、それを構成する柱状デンドライトのそれとほぼ同じである。

（２）柱状晶の成長方向がチル面の法線となす角度は、流速および銅含有量とともに僅かに増加する。

（３）４ cm/s の流速における柱状晶の成長方向の傾角は、非拘束成長での方が拘束成長の場合よりもかなり大きい。

（４）柱状デンドライトの成長方向が［１００］方向となす偏向角度は、拘束成長あるいは非拘束成長のいずれの場合にも、流速の増加および銅濃度の減少とともに大きくなる。同一流速、同一銅濃度で比較すると、偏向角度は非拘束成長での方が拘束成長の場合より

も大きい。

〔参考文献〕

(1) E.S.Miksch : Trans.Metall.Soc.AIME,245(1969),2069.

(2) M.C.Flemings,C.A.Adams,E.E.Hucke and H.F.Taylor : Trans.Am.Foundrymen's Soc.,64(1956),636.

(3) R.Ichikawa,H.Taniguchi and O.Asai : Z.Metallkd.,71(1980),260.

(4) T.Okamoto,K.Kishitake and I.Bessho : J.Cryst.Growth,29(1975),131.

(5) 阿倍秀夫、戸叶一正：日本金属学会誌,33(1969),970.

(6) 阿倍秀夫、戸叶一正：日本金属学会誌,35(1971),947.

(7) 阿倍秀夫、戸叶一正：日本金属学会誌,34(1970),993.

(8) W.Roth and M.Schippen : Z.Metallkd.,47(1956),78.

(9) 長谷川守弘、丸橋茂昭、村中裕、星記男、衣笠雅普：鉄と鋼,67(1981),1354.

(10) K.A.Jackson,J.D.Hunt,D.R.Uhlmann and T.P.Seward Ⅲ : Trans.Metall.Soc.AIME, 236(1966),149.

(11) G.S.Cole and G.F.Bolling : Trans.Metall.Soc.AIME,236(1966),1366.

(12) R.T.Southin : J.Inst.Met.,94(1966),401.

(13) S.O'Hara and W.A.Tiller : Trans.Metall.Soc.AIME,239(1967),497.

(14) J.A.Spittle,G.W.Dellamore and R.W.Smith : "The Solidification of Metals", ISI Publication 110,(1968),318.

(15) M.H.Johnston and C.S.Griner : Metall.Trans.,8A(1977),77.

(16) M.H.Johnston,C.S.Griner,R.A.Parr and S.J.Robertson : J.Cryst.Growth,50 (1980),831.

(17) L.R.Morris and W.C.Winegard : J.Cryst.Growth,6(1969),61.

(18) H.Kato and T.Umeda : Metall.Trans.,9A(1978),1795.

(19) H.A.Atwater and B.Chalmers : Can.J.Phys.,35(1957),208.

(20) T.Okamoto and K.Kishitake : J.Cryst.Growth,29(1975),137.

第 6 章　　バルク融液の流動による負偏析

6－1　緒言

バルク融液の流れが固液共存域に浸入するとマクロ偏析が生じる。この現象が特に問題となるのは、鋼を連続鋳造するときにかける電磁攪はんが負偏析帯であるホワイトバンドを生じることである。ホワイトバンドの形成に関する研究は多い[1-9]が、それらは大きく２つのグループに分けることができる。

第１のグループでは、電磁攪はんによってバルク融液内に生じた乱流が固液共存域に浸入し、溶質濃化融液を"ｓｗｅｅｐ　ａｗａｙ"すると考えられている。高橋[3]らは、固液共存域内の或る臨界固相率以下の部分では、溶質濃化融液がバルク融液によって完全に置換されるとの仮定の下に、ホワイトバンドでの負偏析度を計算した。しかし、多孔質体層上でのバルク液体の流れが乱流状態にあるときには、多孔質体内での流速はその表面から内部へ入るに従って徐々に減少する[10,11]ことが知られており、高橋らのモデルは妥当性を欠く。さらに、このモデルでは、Ｂｒｉｄｇｅ　と　Ｒｏｇｅｒｓ[6]が指摘しているように電磁攪はん終了位置に生じる軽微な正偏析を説明することができない。

第２のグループでは、電磁攪はんの開始あるいは終了による凝固の非定常性が偏析の原因であるとしている。このモデルも、後で述べるように実験結果を説明することができない。

本章では、バルク融液の流動による負偏析度を予測するためのモデル解析を行ない、実験結果と比較検討する。

6－2　モデル

バルク融液の流動による負偏析を解析するに当たり、次の仮定を置く。

（１）バルク融液中、およびデンドライト間隙内の液体の流れは完全に乱流状態にある。

（２）凝固収縮による流れは無視する。

（３）融液内での物質輸送は乱流拡散のみにより、分子拡散はない。

（4）デンドライト成長方向への固体内での溶質元素の拡散はない。

（5）バルク融液中の溶質濃度は均一である。

（6）固体は柱状デンドライトとして成長する。

（7）凝固は定常状態で進行する。

図6－1に模式的に示した固液共存域内の体積要素に関する溶質保存の式は、次式で表わされる。

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\varepsilon_d f_L \frac{\partial C_L}{\partial x}\right) \qquad (6-1)$$

ここで、$\bar{C}$は時刻tにおける体積要素の平均溶質濃度、ε_dは乱流拡散係数、f_Lは液相率、C_Lはデンドライト間隙の液体濃度、xはデンドライトの成長方向にとった座標である。定常状態では次の式が成り立つ。

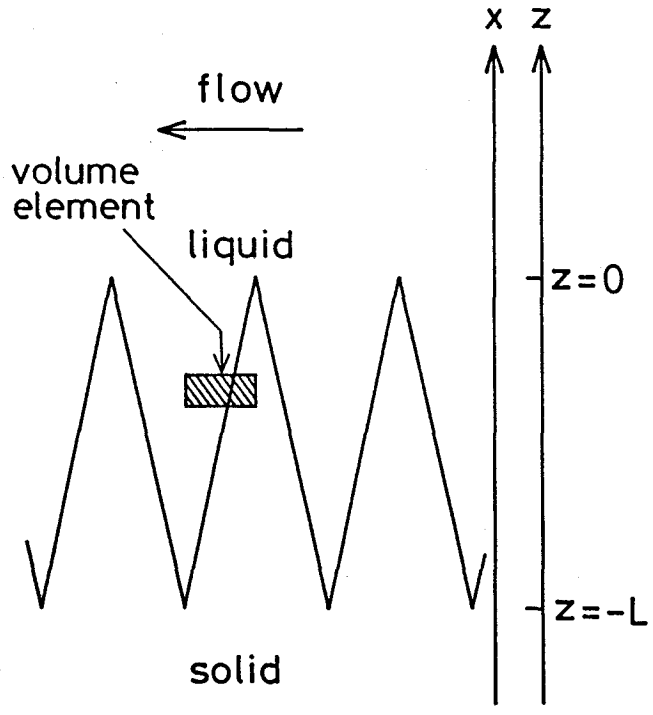


図 6-1　固液共存域内での体積要素と座標軸のとり方。

$$z = x - Rt$$

ここで、zは凝固前面からバルク融液の方向へとった座標、Rは凝固前面の進行速度である。この関係を用いると、（6－1）式は次のようになる。

$$-R\frac{d\bar{C}}{dz} = \frac{d}{dz}\left(\varepsilon_d f_L \frac{dC_L}{dz}\right) \qquad (6-2)$$

境界条件を次に示す。

$$\left.\begin{array}{ll} z=0 \quad で \quad \bar{C}=C_{L0} \ 、\ f_L=1 & \\ z=-L \quad で \quad \bar{C}=\bar{C}(-L)、f_L=0 \quad (L：固液共存域の幅) & \end{array}\right\} \qquad (6-3)$$

（6－3）式を用いて（6－2）式を積分すると、次式が得られる。

$$C_{L0} - \bar{C}(-L) = -\frac{1}{R}\,\varepsilon_d\Big|_{z=0} \times \frac{dC_L}{dz}\Big|_{z=0} \qquad (6-4)$$

従って、溶質元素の実効分配係数keは次のように表わされる。

$$k_e = \frac{\bar{C}(-L)}{C_{L0}}$$

$$= 1 + \frac{1}{RC_{L0}}\left(\varepsilon_d\Big|_{z=0} \times \frac{dC_L}{dz}\Big|_{z=0}\right) \qquad (6-5)$$

溶質保存の式は次のようにも書ける。

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_L f_L) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\varepsilon_d f_L \frac{\partial C_L}{\partial x}\right) + k_0 C_L \frac{\partial f_L}{\partial t} - W'(x,t) \qquad (6-6)$$

ここで、w' は単位時間に固体中へ拡散する溶質量であり

$w' = 0$ ： 固体内拡散がない場合

$$w' = k_o f_s \frac{\partial C_L}{\partial t}$$ ： 固体内拡散が完全な場合

となる。ここで、k_oは平衡分配係数であり、f_sは固相率である。

定常状態では（6－6）式は

$$-R\frac{d}{dz}(C_L f_L) = \frac{d}{dz}\left(\varepsilon_d f_L \frac{dC_L}{dz}\right) - k_o C_L R \frac{df_L}{dz} - W(z) \qquad (6-7)$$

となる。ここで

$w = 0$ ： 固体内拡散がない場合

$$W = -k_o f_s R \frac{dC_L}{dz}$$ ： 固体内拡散が完全な場合

となる。従って、固液共存域内の液体中での溶質濃度勾配は次式で表わされる。

$$\frac{dC_L}{dz} = \frac{-\varepsilon_d f_L \frac{d^2 C_L}{dz^2} - (1-k_o) C_L R \frac{df_L}{dz} + W}{R f_L + \varepsilon_d \frac{df_L}{dz} + f_L \frac{d\varepsilon_d}{dz}} \qquad (6-8)$$

（6－8）式を（6－5）式に代入し濃度の２次微分を含む項を無視すると、実効分配係数は次のようになる。

$$k_e = 1 - \frac{(1-k_0)\times \varepsilon_d|_{z=0} \times \left.\frac{df_L}{dz}\right|_{z=0}}{R + \varepsilon_d|_{z=0} \times \left.\frac{df_L}{dz}\right|_{z=0} + \left.\frac{d\varepsilon_d}{dz}\right|_{z=0}} \qquad (6-9)$$

多孔質層上の乱流の抵抗則に関する山田と川端の研究[10]によると、多孔質層内での混合距離ℓは空隙のスケールに比例する。彼らが用いた多孔質層では空隙の分布は均一であった。一方、合金が鋳型壁から凝固するときには空隙のスケールは均一ではなく、凝固前面で最大値をとりデンドライトの根元でゼロとなる。従って、固液共存域内での混合距離は次のように書くことができる。

$$\ell = \xi d \left(1 + \frac{z}{L}\right) \qquad (6-10)$$

ここで、dはデンドライトの1次枝間隔、ξは定数である。山田と川端[10,11]は、均一な空隙を有する多孔質層内での流速Uは次式で表わされることを示した。

$$U = U_0 e^{\alpha z} \qquad (6-11)$$

ここで、U_0はz＝0での流速（スリップ速度）、αは定数である。合金が凝固する際の固液共存域では、αはzの関数となる。凝固前面近傍では（6－11）式は次のように近似することができる。

$$U = \eta U_B (1 + \alpha_0 z) \qquad (6-12)$$

ここで、ηはスリップ速度とバルク融液の流速U_Bの比であり、α_0は定数である。

Ｐｒａｎｄｔｌの混合距離理論によると、渦粘性係数ε_tは次式で与えられる[10,12]。

$$\varepsilon_t = \ell^2 \left|\frac{dU}{dz}\right| \qquad (6-13)$$

乱流拡散係数ε_dは渦粘性係数にほぼ等しい[13]ので　（6－10）、（6－12）および（6－13）式から、乱流拡散係数は

$$\varepsilon_d = \theta d^2 U_B \left(1+\frac{z}{L}\right)^2 \qquad (6-14)$$

となる。ここで、$\theta=\alpha_0\xi^2\eta$　である。K＝（1－ke）／（1－ko）とおくと、（6－9）および（6－14）式から次式が得られる。

$$K = \frac{\left.\frac{df_L}{dz}\right|_{z=0}}{\frac{R}{\theta d^2 U_B}+\frac{Z}{L}+\left.\frac{df_L}{dz}\right|_{z=0}} \qquad (6-15)$$

合金が、固体内での拡散が非常に速い溶質元素p_i（i＝1，2，3，・・・）と、固体内でほとんど拡散しない元素q_i（i＝1，2，3，・・・）を含む場合には、それぞれの溶質濃度C_{Lpi}、C_{Lqi}と固相率の関係は次のようになる。

$$C_{Lpi} = \frac{C_{opi}}{(1-k_{opi})f_L + k_{opi}} \qquad (6-16)$$

$$C_{Lqi} = C_{oqi} f_L^{k_{oqi}-1} \qquad (6-17)$$

ここで、添字p_i、q_iは、それぞれ溶質元素p_i、q_iを表わす。デンドライト間隙の融液の液相線温度T_Lは融液組成の関数であるので、

$$dT_L = \sum_{pi}\frac{\partial T_L}{\partial C_{Lpi}}dC_{Lpi} + \sum_{qi}\frac{\partial T_L}{\partial C_{Lqi}}dC_{Lqi} \qquad (6-18)$$

が成り立つ。（6－16）、（6－17）、および（6－18）式から

$$\frac{df_L}{dT_L} = \left[\sum_{pi} \left\{ m_{pi} \frac{-(1-k_{opi})C_{opi}}{\{(1-k_{opi})f_L + k_{opi}\}^2} \right\} + \sum_{qi} \left\{ m_{qi}(k_{oqi}-1)C_{oqi} f_L^{(k_{oqi}-2)} \right\} \right]^{-1} \quad (6-19)$$

が得られる。ここで、

$$m_{pi} = \frac{\partial T_L}{\partial C_{Lpi}} \quad , \quad m_{qi} = \frac{\partial T_L}{\partial C_{Lqi}} \quad (6-20)$$

である。Gを固液共存域内での温度こう配とすると

$$\frac{df_L}{dZ} = G \cdot \frac{df_L}{dT_L} \quad (6-21)$$

であるので、（6－19）と（6－21）式から、凝固前面では、

$$\left.\frac{df_L}{dZ}\right|_{Z=0} = \frac{G}{\sum_i m_i C_{oi}(k_i - 1)} \quad (6-22)$$

の関係が得られる。ｉは溶質元素ｉを表わす。

２元合金で液相線と固相線が直線の場合には、（6－22）式は

$$\left.\frac{df_L}{dZ}\right|_{Z=0} = \frac{G}{m C_{Lo}(k_o - 1)} \quad (6-23)$$

となる。ここで、mは液相線勾配である。図6－2に示すように温度差ΔT_1、ΔT_2をとると次の関係が成り立つ。

$$\left.\begin{aligned} &\Delta T_1 = GL \\ &\Delta T_2 = mC_{Lo}(k_o - 1) \\ &\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} = k_o \end{aligned}\right\} \quad (6-24)$$

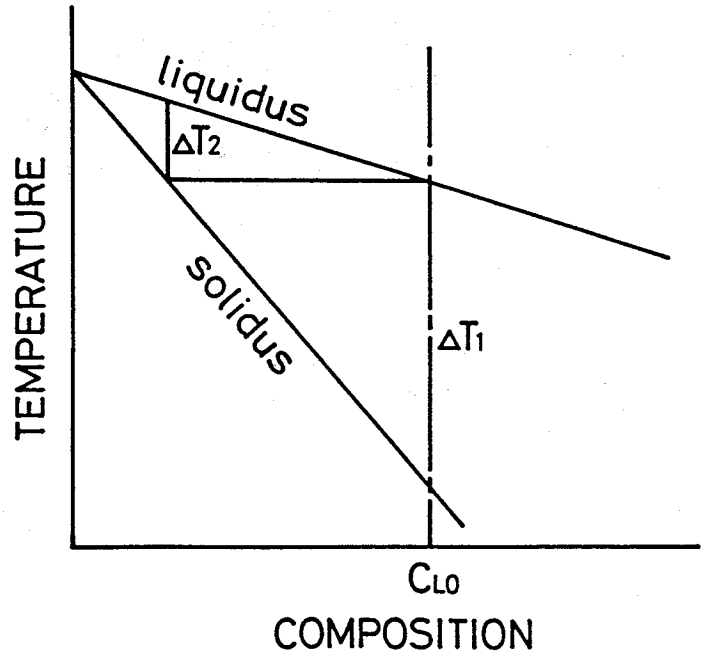


図 6-2　2元平衡状態図における温度差 ΔT_1、ΔT_2 のとり方。

（6－23）、および（6－24）式を用いると（6－15）式は

$$K = \frac{1}{\dfrac{k_0 L R}{\theta d^2 U_B} + (1 + 2k_0)} \qquad (6-25)$$

となる。

6－3　実験方法

実験装置および方法は5－2節で述べたものと同じである。アルミニウム － 2.1～8.8 wt% 銅合金融液を13～90 cm/s の流速で銅チル上に流しながら一方向凝固させた。銅のマクロ偏析を調べるために、チル面から5～8、10～13、15～18、21～24、27～30、33～36 mm の位置から分析試料をシェーバーで採取した。柱状晶の成長方向に垂直な横断面上で、隣接する柱状デンドライトの1次枝間隔を測定した。本研究での柱状晶の成長は非拘束成長であるので、この試料断面は柱状デンドライトの成長方向に垂直でもある。また、流れに平行かつチル面に垂直な縦断面上でマクロ組織

を観察した。

6－4　実験結果

6－4－1　融液流動下で一方向凝固したアルミニウム　－　銅合金の凝固組織

合金の銅含有量が高くなるほど、また、流れが速くなるほど凝固中に多くの結晶粒が新たに発生する。特にアルミニウム　－　8.8 wt% 銅合金試料では、等軸晶を多く含むマクロ組織となる。

種々の流速におけるデンドライト１次枝間隔の冷却速度依存性を、銅含有量が2.1および4.0 wt% の場合について両対数で図6－3、図6－4にそれぞれ示す。冷却速度としては、考えている位置を凝固前面が通過した直後の値を用いる。図には、静止融液中で成長したデンドライトの１次枝間隔[14]を破線で示す。その傾きは－0.5である。本実験範囲では、融液に流動があると、ない場合に比べて１次枝間隔は大きくなり、冷却速度依存性は小さくなる。同一の冷却速度および銅含有量では、流速が13 cm/s から67

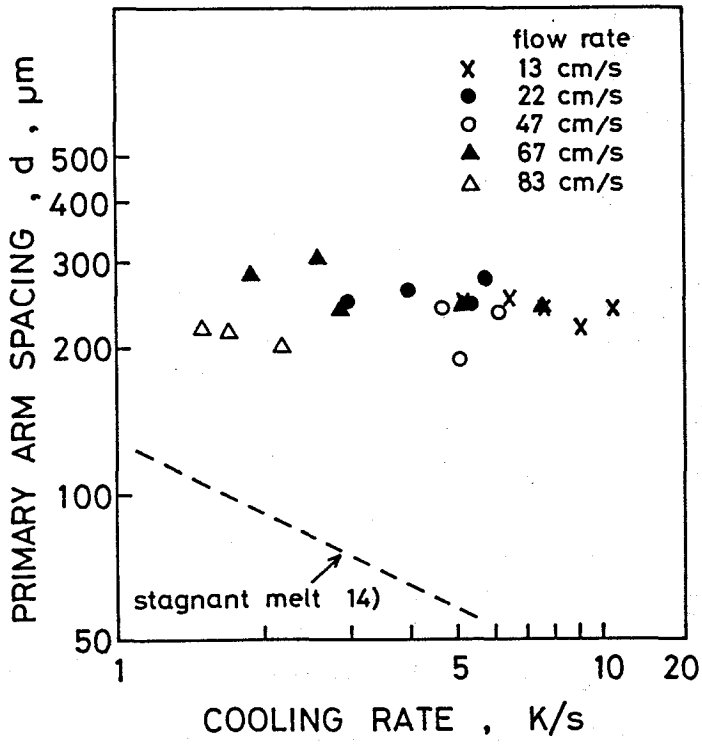


図 6-3　融液流動下で凝固したアルミニウム　－　2.1 wt% 銅合金のデンドライト１次枝間隔。

cm/s に増加しても１次枝間隔はほとんど増加しないが、８３ cm/s 以上になると減少する。

６－４－２　融液流動下で一方向凝固したアルミニウム　－　銅合金の負偏析

表６－１に（６－２５）式からＫの値を算出するのに必要なデータを示す。本研究では凝固は定常状態で進行していないので、表にあるいくつかの値を次のようにして求める。

（１）銅の実効分配係数keは、チル面から２０～３０ mm の位置での平均銅濃度とルツボ内の融液の銅濃度の比とする。

（２）各位置での冷却曲線から、各時刻における液相線位置と固相線位置を知ることができる。チル面から２５ mm の位置が固液共存域の中央に来る時刻を t^* とし、この時の固

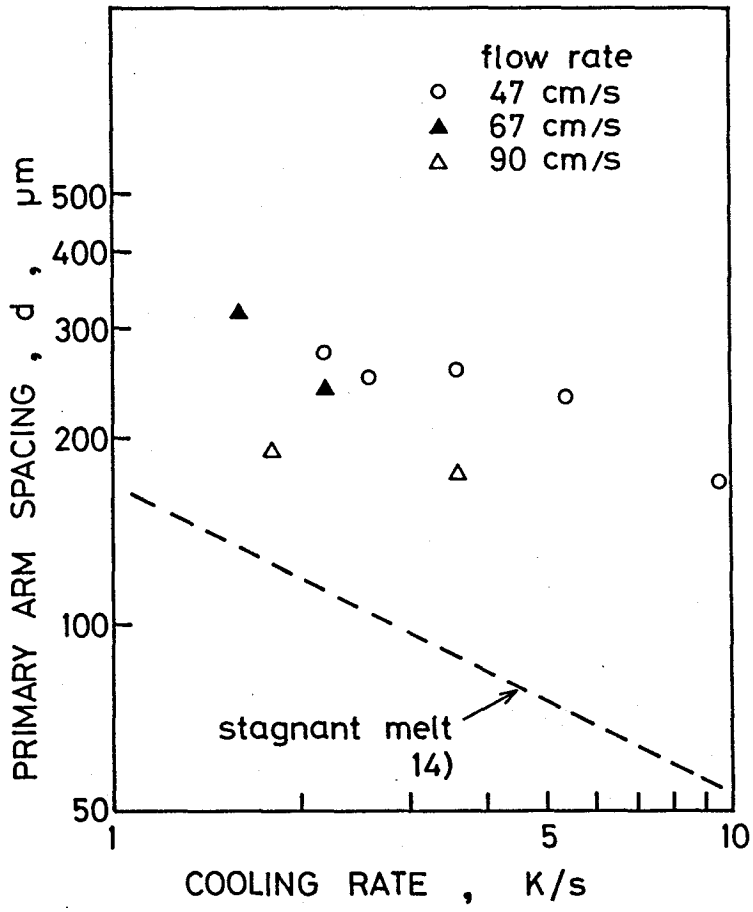


図 6-4　融液流動下で凝固したアルミニウム　－　４.０ wt% 銅合金のデンドライト１次枝間隔。

表 6-1　融液流動下で一方向凝固したアルミニウム － 銅合金に関するデータ。

specimen	C_{LO} (wt%)	U_B (cm/s)	L (cm)	G (K/cm)	R (cm/s)	d (cm)	ke
1	2.1	13	0.62	63.4	0.113	2.5×10^{-2}	0.984
2	2.1	67	0.98	40.0	0.067	2.5×10^{-2}	0.950
3	2.1	83	0.88	44.3	0.041	2.0×10^{-2}	0.818
4	4.0	47	1.51	47.7	0.040	2.5×10^{-2}	0.945
5	4.0	67	1.89	38.1	0.035	2.5×10^{-2}	0.933
6	8.8	20	2.65	33.4	0.034	1.8×10^{-2}	0.985
7	8.8	46	2.56	34.6	0.043	1.8×10^{-2}	0.875
8	8.8	67	3.70*	23.9*	0.025*	1.8×10^{-2}	0.836

*　：推定値
C_{LO}：合金の平均銅含有量
U_B　：バルク融液の流速
L　：固液共存域の幅
G　：固液共存域内の平均温度勾配
R　：成長速度
d　：デンドライト１次枝間隔
ke　：銅の実効分配係数

液共存域の幅をＬとする。

（３）合金の凝固温度範囲をＬで割った値を、時刻 t^* における固液共存域内での平均温度勾配Ｇとする。

（４）時刻 t^* における液相線温度位置、および固相線温度位置の移動速度の平均を成長速度Ｒとする。

（５）デンドライトの１次枝間隔ｄとして、チル面から２５ mm の位置での値を用いる。アルミニウム － ８.８ wt% 銅合金試料の組織には等軸晶が多く含まれ、１次枝間隔を測定することは困難であるが、約１８０ μm である。

銅の実効分配係数keと流速U_Bの関係を図６－５に示す。融液の銅濃度が同一ならば、

実効分配係数は流速の増加とともに減少する。また、流速が同じならば、融液の銅濃度が低くなるほど実効分配係数は増大する。実効分配係数が１よりも小さいという事実は、融液の流れが固液共存域へ浸入してデンドライト間隙の溶質濃化融液の一部を"ｓｗｅｅｐ ａｗａｙ"したことを意味する。

図６－６に　１／Ｋ　と　$k_oLR/(d^2U_B)$　の関係を示す。直線は縦軸との切片が　$1+2k_o$　となるように引いた回帰直線である。この際、アルミニウム　－　８.８ wt% 銅合金試料のデータは除外する。この点については後で述べる。この合金での銅の平衡分配係数は０.１７[15]とする。回帰直線は

$$\frac{1}{K} = 35.0 \cdot \frac{k_o L R}{d^2 U_B} + 1.34 \qquad (6-26)$$

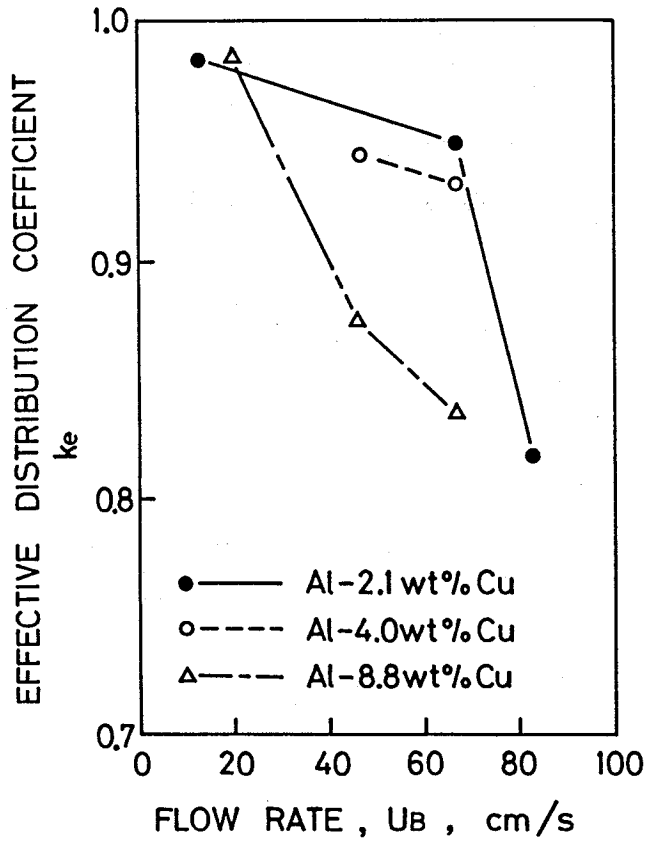


図　6-5　融液流動下で凝固したアルミニウム　－　銅合金における銅の実効分配係数。チル面から２０～３０ mm の位置での平均の実効分配係数を示す。

で表わされる。これから、$\theta = 0.029$（cm^{-1}）が得られる。

6－5　考察

6－5－1　流動融液中で成長する柱状デンドライトの1次枝間隔

融液の流れが柱状デンドライトの1次枝間隔におよぼす影響については、岡本ら[16]が金属と類似のデンドライトとして凝固する透明有機物であるシクロヘキサノールを用いて研究を行なった。それによると、流れがない場合に比べて流れがあるときには1次枝間隔は広がり、冷却速度依存性は減少した。1次枝間隔はデンドライト間隙の融液中での溶質の拡散に依存する[16]ので、溶質の混合を促進する融液の流れは1次枝間隔を広くする。また、混合による溶質輸送の方が分子拡散よりもかなり速いので、1次枝間隔の冷却速度依存性は流動融液中での方が静止融液中よりも小さい。

6－5－2　解析モデルと凝固組織

バルク融液の流れによって生じる負偏析に関する本モデルは、柱状デンドライトから成

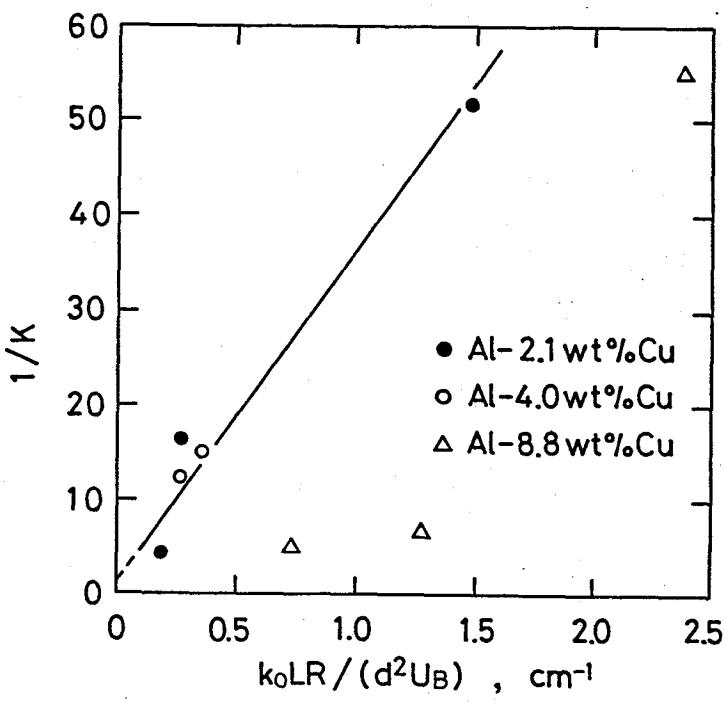


図 6-6　融液流動下で凝固したアルミニウム － 銅合金の 1/K と $k_0LR/(d^2U_B)$ の関係。

る固液共存域に対してのみ成り立つ。等軸晶組織、あるいは分岐柱状晶組織の場合には、1次枝間隔を用いて混合距離を表わすことができない。さらに、凝固前面近くの等軸晶はバルク融液の流れによって移動するかもしれない。そのような場合には、固液共存域からバルク融液中への新たな溶質輸送機構を考慮する必要がある。

6－5－3　電磁攪はんによって生じる鋼の連続鋳造鋳片での負偏析

鋼の連続鋳造で電磁攪はんによって生じる負偏析帯の形成に関しては数多くの研究があるが、現在公表されているもので表6－1に示した全データがそろっているのは、綾田ら[1]による研究だけである。綾田らは高炭素鋼ブルームの負偏析帯形成におよぼす鋳型内電磁攪はんの影響を調べた。バルク融液の流速が0～35 cm/s の範囲では、1次枝間隔は流速に関係なく約260 μm であった[17]。しかし、その1次枝間隔の測定方法は本研究での方法と異なり、柱状デンドライトに垂直な試料断面上で、隣接する柱状デンドライトから互いに平行に伸びた2次枝間の距離を測定するものであった。従って、負偏析に関する本研究結果と綾田らの結果を比較するために、彼らが測定した1次枝間隔を$\sqrt{2}$ 倍する。$\left.\frac{df_L}{dz}\right|_{z=0}$ の値を（6－22）式から評価するために、平居[18]による鋼の液相線温度表示式を用い、また、炭素、シリコン、マンガンの平衡分配係数をそれぞれ0.31、0.67、0.79とする[19]。炭素の　1／K　を、修正した1次枝間隔から求めた $R/\left(d^2 U_B \left.\frac{df_L}{dz}\right|_{z=0}\right)$ に対してプロットした結果を図6－7に示す。実線は縦軸との切片が $1+2/\left(L\left.\frac{df_L}{dz}\right|_{z=0}\right)$　となるように引いた回帰直線であり、次式で表わされる。

$$\frac{1}{K} = 38.3 \cdot \frac{R}{d^2 U_B \left.\frac{df_L}{dz}\right|_{z=0}} + 1.56 \qquad (6-27)$$

この計算に際して、最大の　1／K　の値を持つデータ点を除いた。（6－27）式から、$\theta = 0.026$（cm^{-1}）となり、これはアルミニウム　－　銅合金に関する本研究で の値とほぼ同じである。図6－7にはアルミニウム　－　銅合金に対する回帰直線を破線で示す。図6－8は、綾田らによって求められた炭素の実効分配係数と流速の関係である。実線は（6－15）式で$\theta = 0.029$（cm^{-1}）としたときの関係を示す。両者はよく一致している。

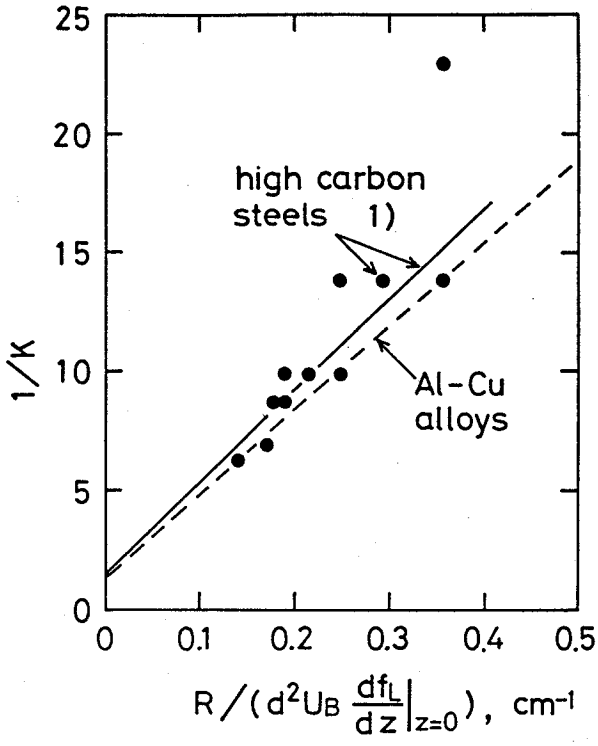


図 6-7　融液流動下で凝固した高炭素鋼の 1/K と $R/(d^2 U_B \frac{df_L}{dz}|_{z=0})$ の関係。

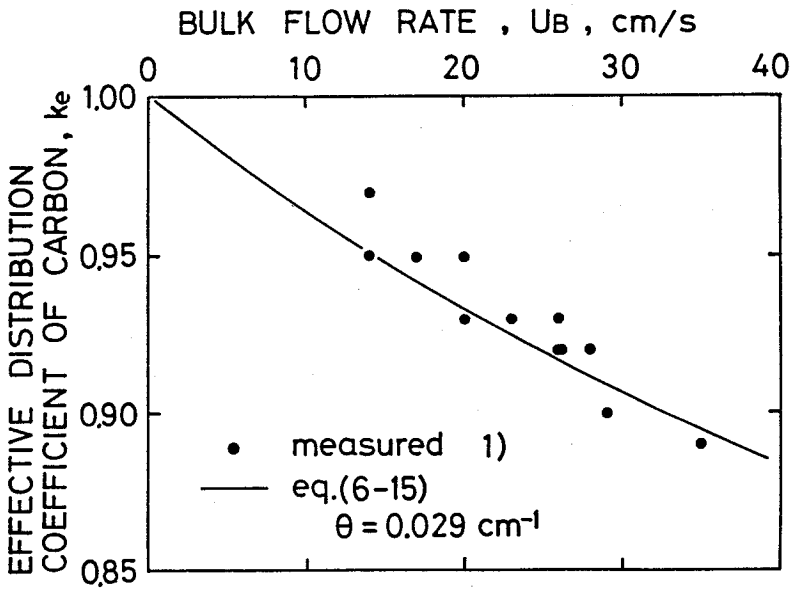


図 6-8　高炭素鋼の凝固時にバルク融液の流動によって生じた負偏析帯での炭素の実効分配係数と流速の関係。
実線は（6－15）式で　$\theta = 0.029$ cm^{-1}として引いた。

6－5－4　現在までに出されているモデルの検討

最近、Ｂｒｉｄｇｅ　と　Ｒｏｇｅｒｓ[6]は、ホワイトバンドでの負偏析と攪はん終了位置での正偏析の生成機構を提案している。それによると、両偏析は液相線位置と固相線位置の相対的な移動速度によって説明される。融液の流れが凝固収縮によるものだけであり、凝固が次式に従ってチル面から進行すると考えている。

$$x_L = n_L t^b + a_L \qquad (6-28\ (a))$$

$$x_S = n_S t^b + a_S \qquad (6-28\ (b))$$

ここで、x_L、x_Sはチル面から液相線位置、固相線位置までの距離、ｔは時間、ｂ、a_L, a_S は定数である。固体内拡散がない場合には、デンドライト間隙の液体濃度C_Lは次式で表わされる[20]。

$$C_L = C_0 f_L^{-(1-k_0)} \left[\frac{f_L n_q a + 1}{n_q a + 1} \right]^{-\frac{(1-a)(1-k_0)}{a}} \qquad (6-29)$$

$$n_q = \frac{n_L - n_S}{n_S}, \qquad a = 1 - \frac{\beta}{2}$$

ここで、βは凝固収縮率である。（６－２９）式から、マクロ偏析をｎqの関数として計算することができる。Ｂｒｉｄｇｅ　と　Ｒｏｇｅｒｓ　は、電磁攪はんによる負偏析は液相線位置の停滞（ｎq≈－１）により、また攪はん停止による正偏析は加速（ｎq＞０）により生じるとしている。

高炭素鋼でのマンガンの実効分配係数を（６－２９）式から計算すると、ｎq＝－１で最小値の０．９８となる。ただし、β＝０．０４、k_0＝０．７９　とした。一方、Ｂｒｉｄｇｅ　と　Ｒｏｇｅｒｓ[6]は、ホワイトバンドでマンガンの実効分配係数が０．９４まで低下することを報告している。

アルミニウム　－　銅合金に関する本研究では、固液共存域の幅は時間とともに広くな

り、nq>0である。従って、Ｂｒｉｄｇｅ と Ｒｏｇｅｒｓ のモデルによると銅の正偏析が生じるはずであるが、現実には負偏析となっている。以上述べたことから、彼らのモデルはバルク融液の流動によるマクロ偏析を予測するには不適当であると言える。

Ｋｏｒ[5]は、電磁攪はんによる負偏析や正偏析の生成は、流動の開始および終了に伴う成長速度の急変が原因であると考えた。凝固前面が平面状の場合には、次式[21]が成り立つ。

$$\frac{C_s(x_1)}{C_0} = 1 - \frac{1}{2}\,\mathrm{erfc}\,\frac{\sqrt{\frac{R_1}{D}x_1}}{2}$$

$$+\left(k_0-\frac{1}{2}\right)\frac{1-\frac{R}{R_1}}{k_0-\frac{R}{R_1}}\exp\left[-k_0(1-k_0)\frac{R_1}{D}x_1\right]\mathrm{erfc}\left[\left(k-\frac{1}{2}\right)\sqrt{\frac{R_1}{D}x_1}\right]$$

$$+(1-k_0)\frac{\frac{1}{2}-\frac{R}{R_1}}{k_0-\frac{R}{R_1}}\exp\left[-\frac{R}{R_1}\left(1-\frac{R}{R_1}\right)\frac{R_1}{D}x_1\right]\mathrm{erfc}\left[\left(\frac{R}{R_1}-\frac{1}{2}\right)\sqrt{\frac{R_1}{D}x_1}\right]$$

（６－３０）

ここで、x_1は成長速度が急変した位置からの距離、$C_s(x_1)$ はx_1での固体濃度、ＲおよびR_1はそれぞれ速度急変前後での成長速度、Ｄは融液中での溶質元素の拡散係数である。

Ｋｏｒのモデルの適否を調べるために、追加実験を行なった。アルミニウム － ３.７ wt% 銅合金融液を内径５.４ mm 、外形１０ mm 、長さ２７０ mm の黒鉛ルツボに入れ、竪型管状電気炉内を所定の速度で降下させることによってデンドライト形態で一方向凝固させる。凝固途中で試料降下速度を急に大きくする。試料内に取り付けた３本の熱電対での温度測定から、凝固前面の進行速度は速度急増前後でそれぞれ４６ μm /ｓおよび１８３ μm /ｓである。得られた試料のマクロ偏析を、成長方向に平行な試料断面上でＥＰＭＡを用いて測定する。結果を図６－９に示すが、速度急増位置付近で正偏析が生じる。（６－３０）式から計算した固体濃度分布を図中に実線で示す。計算では融液中の銅の拡散係数を$3\times10^{-5}\,cm^2/s$[22]、平衡分配係数を０.１７[15]とする。図から、平

面状凝固前面を仮定したモデルは、成長速度急変による偏析を過大評価していることがわかる。これは、合金がデンドライト凝固する場合には、固液界面で排出された溶質がデンドライトの成長方向へよりもそれと垂直な方向へ多く拡散するためである。以上のことより、Ｋｏｒのモデルによる濃度変化が攪はんによって生じる負偏析に占める割合は小さいと結論される。

６－５－５　バルク融液の流動停止に伴う正偏析

ホワイトバンドに接して軽微な正偏析が生じる[5-7]ことはよく知られている。この現象は、攪はんの終了に伴って凝固が加速するためと考えられる。本研究の解析ではバルク融液流動下での定常凝固を仮定しているため、上記の正偏析を予測することはできない。

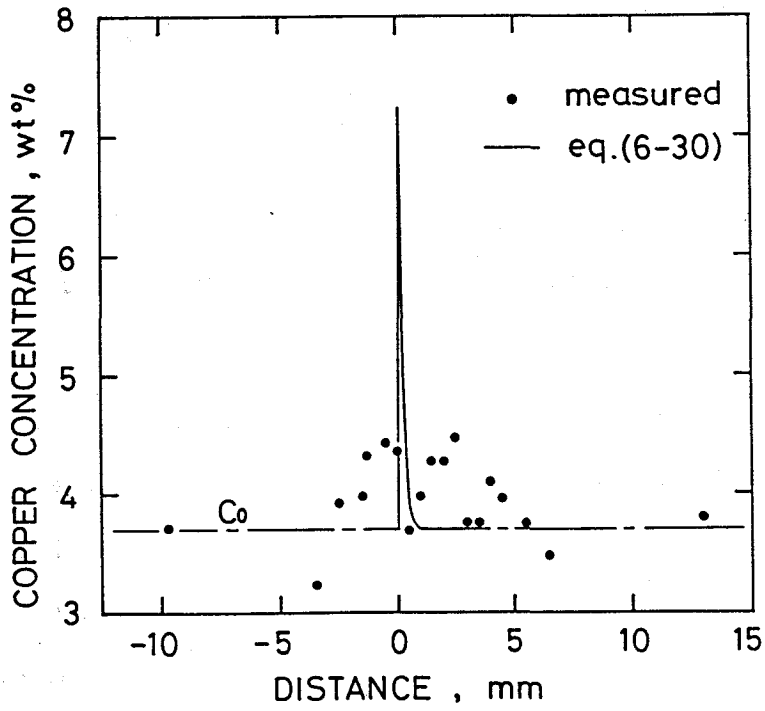


図 6-9　一方向凝固したアルミニウム － ３.７ wt% 銅合金試料の凝固方向に沿った銅濃度分布。凝固は横軸の負側から正側へ進行し、凝固前面が横軸の原点に達したときに成長速度を４６ μm /sから１８３ μm /sに急増させた。

６－６　結言

バルク融液の流動によって生じる負偏析を調べるために、アルミニウム　－　２.１～８.８ wt% 銅合金を１３～９０ cm/s の融液流動下で一方向凝固させた。合金の銅濃度および流速が増大するほど、負偏析度は大きくなる。モデルから負偏析度を表わす式を導いたが、この式は凝固条件や流速のほかに、合金組成、デンドライトの１次枝間隔、固液共存域の幅を含む。この式は、アルミニウム　－　銅合金での負偏析、および鋼の連続鋳造時に電磁攪はんによって形成されたホワイトバンド内の負偏析に適用できることが確かめられた。

〔参考文献〕

(1) 綾田研三、成田貴一、森隆資、大西総泰 ： 鉄と鋼,67(1981),1278.

(2) 佐々木寛大郎、杉谷泰夫、小林純夫、石村進 ： 鉄と鋼,65(1979),60.

(3) 高橋忠義、市川列、工藤昌行、島原皓一 ： 鉄と鋼,61(1975),2198.

(4) J.P.Gabathuler and F.Weinberg : Metall.Trans.,14B(1983),733.

(5) G.J.W.Kor : Ironmaking Steelmaking,9(1982),244.

(6) M.R.Bridge and G.D.Rogers : Metall.Trans.,15B(1984),581.

(7) A.A.Tzavaras and H.D.Brody : J.Met.,36(1984),No.3,31.

(8) D.J.Hurtuk and A.A.Tzavaras : Metall.Trans.,8B(1977),243.

(9) S.Kollberg : Iron Steel Eng.,57(1980),No.3,46.

(10) 山田正、川端規之：土木学会論文報告集、第325号(1982),81.

(11) 山田正、川端規之：土木学会論文報告集、第325号(1982),69.

(12) H.Schlichting : "Boundary-Layer Theory",McGraw-Hill,New York, (1979),582.

(13) R.B.Bird,W.E.Stewart and E.N.Lightfoot : "Transport Phenomena",John Wiley and Sons,New York,(1960),629.

(14) T.Okamoto,K.Kishitake and I.Bessho : J.Cryst.Growth,29(1975),131.

(15) M.Hansen : "Constitution of Binary Alloys",2nd ed.,McGraw-Hill,New York, (1958),85.

(16) T.Okamoto and K.Kishitake : J.Cryst.Growth,29(1975),137.

(17) 綾田研三、成田貴一、森隆資、大西総泰 ： 私信.

(18) 鉄鋼便覧、 I 基礎、第３版、丸善、東京、(1981)、205.

(19) A.Kagawa and T.Okamoto : J.Mater.Sci.,19(1984),2306.

(20) M.C.Flemings and G.Nereo : Trans.Metall.Soc.AIME,239(1967),1449.

(21) V.G.Smith,W.A.Tiller and J.W.Rutter : Can.J.Phys.,33(1955),723.

(22) M.H.Burden and J.D.Hunt : J.Cryst.Growth,22(1974),109.

第 7 章　総括

金属や合金の凝固は一般に融液の流動を伴う。本研究では、固液共存域内での流れ、および凝固組織や偏析におよぼす流れの影響を明らかにした。

本研究を総括すると以下のようである。

第１章では、本研究の目的と必要性を述べた。

第２章では、固液共存域内での液体の流れに対する透過率を測定する試料として、面心および体心立方晶金属と同様のデンドライト形態で凝固し、半透明なボルネオール　－　パラフィン２成分有機物質が適していることを見い出し、透過率を測定した。まず、この試料を用いて流れが柱状デンドライトに垂直および平行な場合について、固液共存域の透過率を液相率、デンドライトの１次、２次枝間隔の関数として求めた。いずれの場合も、透過率が液相率の約３乗に比例することから、液体の流れに対してデンドライト間隙は断面が細長いスリット状の流路として取り扱えることを明らかにした。次に、粒状晶から成る固液共存域の透過率を、ボルネオール　－　パラフィン２成分有機物質 を用いて測定した結果を述べた。透過率の測定値はコゼニー　－　カルマンの式から計算された値と完全に一致し、この式が粒状晶から成る固液共存域にも適用できることを示した。

第３章では、アルミニウム　－　４.５ wt% 銅合金が中心軸にパイプヒーターを取り付けた円筒形鋳型内で凝固するときの融液流動とマクロ偏析を数値計算によって求め、マクロ偏析の結果を実験結果と比較した。解析では第２章で求めた透過率を用い、バルク融液内の流れと固液共存域内の流れを結合させた。鋳物の柱状晶領域では銅濃度の計算値と実験値はよく一致したが、鋳物底部中央付近の等軸晶帯では実験値の方が低かった。これは、平均よりも銅濃度の低い等軸晶が密に堆積したためである。また、鋳物の表面が固液共存状態になると、融液と空気との間の表面張力が鋳物内部への溶湯補給を困難にし、外引けを生じさせることを指摘した。このように、第３章では本解析の妥当性を示すとともに、固体の移動などの複雑な凝固現象がマクロ偏析に大きな影響をおよぼすことを明らかにした。

第４章では、鋼の凝固をシミュレートするのに適した透明なスクシノニトリル　－　エチルアルコール２成分有機物質を用いて、凝固過程を直接観察した結果を述べた。溶液の

注入温度が比較的高いときには、凝固の初期と後期に等軸晶の生成速度が極大値をもつこと、そして、これらがそれぞれ熱的対流、および組成的対流によるデンドライト枝の分断に起因することを明らかにした。注入温度が溶液の液相線温度に近いと、注入直後にビッグバング核生成が生じた。

第５章では、凝固前面と平行にバルク融液が流れるときに結晶が凝固前面の法線から上流側へ傾いて成長する様式には、拘束成長と非拘束成長があることを指摘した。まず、アルミニウム　－　銅合金を拘束成長させた結果について述べた。柱状晶および柱状デンドライトの成長方向はともに［１００］方向から上流側へ傾くが、前者の傾き角度の方が後者のそれよりも大きかった。柱状晶の成長方向の傾きは、銅含有量および流速の増加とともに大きくなった。一方、柱状デンドライトの成長方向の傾きは流速の増加とともに大きくなったが、銅含有量が増加すると小さくなった。次に、アルミニウム　－　銅合金を融液流動下で非拘束成長させた結果について述べた。柱状晶と柱状デンドライトの成長方向は互いに平行であり、流れの上流側へ傾いた。これらの角度は、同一流速、同一銅含有量では［１００］方向の傾き角度よりも大きかった。柱状晶と柱状デンドライトの成長方向の傾きは、合金の銅含有量と流速に対して拘束成長の場合と同じ変化の傾向を示したが、角度はより大きかった。

第６章では、バルク融液の流れが固液共存域内へ浸入するために生じる負偏析の大きさを解析した。負偏析の大きさは、合金組成、デンドライトの１次枝間隔、凝固前面の進行速度、およびバルク融液の流速を用いて表わすことができる。融液流動下で凝固したアルミニウム　－　銅合金の負偏析度、および鋼の連続鋳造で電磁攪はんによって生じたホワイトバンド内の負偏析の大きさを、この解析で知ることができた。

以上のように、本研究では合金が凝固する際の融液の流れと凝固現象との関連を明らかにした。

謝辞

本研究は大阪大学産業科学研究所において大阪大学教授岡本平先生の御指導と御鞭達を賜って遂行し得たものであり、ここに深甚なる謝意を表します。

本論文をまとめるにあたり有益な御討論と御助言をいただきました、大阪大学金属工学科山根壽己教授、堀茂徳教授、ならびに冶金工学科福迫達一教授、近江宗一教授に厚く御礼申し上げます。

また、実験を遂行するにあたり、種々の御助言をいただきました関西大学（前大阪大学産業科学研究所）杉本孝一教授、大阪大学香川明男助手、ならびに多大の御協力をいただきました岡本研究室の方々および多数の卒業生の方々に心から御礼申し上げます。

本研究に関する発表論文

(1) Influence of melt flow on the growth direction of columnar grains and columnar dendrites.
Acta Metall.,31(1983),1425.

(2) Interdendritic fluid flow normal to primary dendrite-arms in cubic alloys.
Acta Metall.,31(1983),1417.

(3) Growth direction of columnar crystals solidified in flowing melt.
Acta Metall.,32(1984),933.

(4) Fluid flow in interdendritic space in cubic alloys.
Acta Metall.,32(1984),1423.

(5) Fluid flow in the mushy zone composed of granular grains.
Acta Metall.,32(1984),1741.

(6) Formation of equiaxed zone in castings.
Met.Sci.,18(1984),103.

(7) Negative segregation due to bulk liquid flow during alloy solidification.
Trans.Iron Steel Inst.Jpn,印刷中.

(8) Fluid flow and macrosegregation in cylindrical ingots.
Mater.Sci.Eng.,印刷中.