

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

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	$\dot{2}0$
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

i

	3 <i>2</i>
2-2-4-1 ダルシーの式が週用できることの唯認	32
2-2-4-2 コゼニー - カルマンの式による透過率の算出	
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	
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	

4-4-4 従来の研究との比較	72
<b>4-4-5 有機物を用いた凝固の模擬実験の特徴</b>	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	
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	
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

iii

,:

5 - 2 - 3	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	10
5 - 2 - 5	結言	10
参考文献		10
6章 バルク融	液の流動による負偏析	10
6-1 緒言		10
6-2 モデ	N	10
6-3 実験	方法	11
6-4 実験	结果	11
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	1 1
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	11
6-5 考察		11
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	11
6 - 5 - 2	解析モデルと凝固組織	11
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	11
6 - 5 - 4	現在までに出されているモデルの検討	11
6-5-5	バルク融液の流動停止に伴う正偏析	12
6-6 結言	······	12
参考文献		12
第7章 総括		12
谢辞		12
本研究に関する	発表論文	12

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<sup>(1-10)</sup>や耐食性<sup>(11)</sup>、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ボロシティの軽減、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<sup>(12-25)</sup>。 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<sup>(26)</sup>、McDonald と Hunt<sup>(27)</sup>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<sup>(28)</sup>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<sup>(29)</sup>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<sup>(30-32)</sup>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<sup>(33-35)</sup>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<sup>(36、37)</sup>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<sup>(38-42)</sup>、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., <u>19</u>(1967), No.6, 44.
- (2) S.F.Frederick and W.A.Bailey: Trans.Metall.Soc.AlME, 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.Metalikd.,<u>61</u>(1970),606.
- (5) H.Hojas, H.Zenner and E.Krainer : Arch.Eisenhuttenwes., <u>42</u>(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, <u>57</u>(1981), 727.
- (9) T.Z.Kattamis : Aluminium, <u>58</u>(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 : 鉄と鍋, <u>67</u>(1981),1043.
- (13) 川上公成: 鉄と鋼, <u>67</u>(1981),1080.
- (14) 竹内英麿、森久、池原康允、駒野忠昭、柳井隆司 : 鉄と鋼,<u>66</u>(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,<u>69</u>(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,<u>67</u>(1981),1354.
- (18)伊藤幸良、岡島忠治、前出弘文、田代清 : 鉄と鋼,<u>67</u>(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, <u>67</u>(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,<u>66</u>(1980),53.
- (23) S.Kollberg : Iron Steel Eng., <u>57</u>(1980), No.3, 46.
- (24) A.A.Tzavaras and H.D.Brody : J.Met., <u>36</u>(1984), No.3, 31.
- (25) D.J.Hurtuk and A.A.Tzavaras : Metall.Trans., <u>8B</u>(1977), 243.
- (26) P.M.Thomas and J.A.Spittle : J.Inst.Met., <u>99</u>(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.Seward**II**: Trans.Metall.Soc.AIME, <u>236</u>(1966),149.
- (30)高橋忠義、市川河、工藤昌行、島原皓一 : 鉄と鋼 ,<u>61</u>(1975),2198.
- (31) 佐々木寛太郎、杉谷泰夫、小林純夫、石村進 : 鉄と鋼,<u>65</u>(1979),60.
- (32) 綾田研三、成田貴一、森隆資、大西稔泰 : 鉄と鋼 ,<u>67</u>(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., <u>9B</u>(1978), 415.
- (34) S.D.Ridder, S.Kou and R.Mehrabian : Metall.Trans., <u>12B</u>(1981), 435.
- (35) A.L.Maples and D.R.Poirier : Metall.Trans., <u>15B</u>(1984), 163.
- (36) 岡本平、藤内伸一 : 鋳物,<u>54</u>(1982),233.
- (37) 大中逸雄、森康尋、長坂悦敬、福迫達一 : 鋳物 ,<u>53</u>(1981)、673.
- (38) T.S.Piwonka and M.C.Flemings: Trans.Metall.Soc.AlME, <u>236</u>(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,<u>68</u>(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 らいはアルミニウム – 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 Flemings<sup>(2)</sup>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<sup>(3,4)</sup> 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<sup>(5)</sup>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 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<sup>(6)</sup>、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ヘボルネオール ー 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 ー 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30mm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<sup>-4</sup> 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<sup>-3</sup> cm/s のときには1次および2次枝間隔は各々320  $\mu$ m と90  $\mu$ m (試料シリー ズB)となり、降下速度が4×10<sup>-4</sup> cm/s のときには各々420  $\mu$ m と 90  $\mu$ m (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填した。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 真空グリースで充填し、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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> 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。

$$\mathbf{K} = \boldsymbol{\mu} \mathbf{L} \, \mathbf{v} / \Delta \mathbf{P} \tag{2-1-1}$$

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 ー 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△P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300 s 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



500µm

1

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



500µm

000

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<sub>1</sub>(μm)、2次枝間隔d<sub>2</sub> (μm) および液相率 f<sub>1</sub>の関係は重回帰によって次のように表わされる。

$$K_{N} = 8.8 \times 10^{-19} \cdot d_{1}^{1.3} \cdot d_{2}^{2.4} \cdot f_{L^{3.2}}$$

$$(0.26 \le f_{L} \le 0.66) \qquad (2 - 1 - 2)$$

$$K_{P} = 6 \cdot 2 \times 10^{-13} \cdot d_{1^{2} \cdot 2} \cdot d_{2^{-1} \cdot 7} \cdot f_{L^{3} \cdot 2}$$

$$(0 \cdot 27 \le f_{L} \le 0 \cdot 61) \qquad (2 - 1 - 3)$$

ここで、K<sub>N</sub>, K<sub>P</sub>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<sup>2</sup>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	<b>d</b> 1	d 2	С	Т	f L	ψ	K
		(µm)	(µm)	(wt%)	(K)			(m²)
1	A	420	115	70.0	326	0.374	0.82	1.69x10 <sup>-11</sup>
2	A	420	115	60.0	356	0.544	0.80	3.80x10-11
3	A	420	115	50.0	343	0.630	0.79	5.34x10 <sup>-11</sup>
4	A	420	115	80.0	343	0.268	0.71	4.25x10-12
5	Α	420	115	80.0	363	0.295	0.79	-
6	Α	420	115	70.0	325	0.374	0.78	9.73x10 <sup>-12</sup>
7	A	420	115	70.0	366	0.441	0.91	1.78x10 <sup>-11</sup>
8	Α	420	115	70.0	345	0.397	0.86	1.15x10 <sup>-11</sup>
9	A	420	115	60.0	337	0.503	0.88	1.95x10 <sup>-11</sup>
10	Α	420	115	50.0	334	0.609	0.82	4.29x10 <sup>-11</sup>
11	A	420	115	80.0	345	0.272	0.84	3.47x10 <sup>-12</sup>
12	В	320	90	60.0	333	0.496	0.87	1.34x10 <sup>-11</sup>
13	В	320	90	70.0	350	0.407	0.82	3.03x10 <sup>-12</sup>
14	В	320	90	60.0	353	0.539	0.80	1.45x10 <sup>-12</sup>
15	В	320	90	50.0	331	0.604	0.92	2.29x10-11
16	В	320	90	50.0	341	0.624	0.84	2.55x10-11
17	В	320	90	80.0	353	0.282	0.81	$1.52 \times 10^{-12}$
18	В	320	90	60.0	332	0.494	0.87	1.19x10-11
19	В	320	90	70.0	358	0.422	0.83	$4.72 \times 10^{-12}$
20	С	420	90	60.0	353	0.539	0.79	$1.44 \times 10^{-11}$
21	C	420	90	80.0	347	0.274	0.82	2.24x10-12
22	С	420	90	70.0	350	0.407	0.75	7.06x10 <sup>-12</sup>
23	С	420	90	70.0	328	0.375	0.83	6.64x10 <sup>-12</sup>
24	С	420	90	80.0	331	0.258	0.82	1.84x10 <sup>-12</sup>
25	С	420	90	50.0	338	0.616	0.81	3.00x10 <sup>-11</sup>
26	С	420	90	60.0	351	0.532	0.85	1.48x10 <sup>-11</sup>
27	С	420	90	70.0	325	0.372	0.83	6.11x10 <sup>-12</sup>
28	С	420	90	60.0	328	0.490	0.79	$1.52 \times 10^{-11}$
29	С	420	90	50.0	353	0.658	0.86	3.48x10 <sup>-11</sup>
30	С	420	90	75.0	331	0.320	0.75	3.92x10 <sup>-12</sup>

( 次ページへ続く )

#### ( 続き ) 表 2-1-1

- d1 : デンドライト1次枝間隔 d2 : 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

- С Т: f, ; ; ψ ; 実験温度
  - 液相率
  - デンドライト間隙の 透過率 融液の内、水溶液によって置換された率

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	<b>d</b> 1	d 2	С	Т	fι	ψ	K
		(µm)	(µm)	(wt%)	(K)			(m²)
1	A	420	115	70.0	326	0.374	0.73	8.89x10 <sup>-12</sup>
2	Α	420	115	70.0	363	0.434	0.82	1.04x10 <sup>-11</sup>
3	A	420	115	70.0	342	0.393	0.81	7.17x10 <sup>-12</sup>
4	A	420	115	70.0	324	0.372	0.83	6.48x10-12
5	A	420	115	80.0	355	0.284	0.82	4.12x10 <sup>-12</sup>
6	Α	420	115	60.0	334	0.498	0.82	$1.52 \times 10^{-11}$
7	В	320	90	60.0	348	0.525	0.87	1.33x10 <sup>-11</sup>
8	В	320	90	80.0	350	0.277	0.81	1.80x10 <sup>-12</sup>
9	В	320	90	60.0	333	0.496	0.77	1.29x10 <sup>-11</sup>
10	В	320	90	70.0	348	0.403	0.88	7.21x10 <sup>-12</sup>
11	В	320	90	70.0	350	0.407	0.91	7.83x10 <sup>-12</sup>
12 <sup>.</sup>	В	320	90	70.0	344	0.397	0.85	5.62x10 <sup>-12</sup>
13	В	320	90	60.0	335	0.500	0.86	1.11x10 <sup>-11</sup>
14	В	320	90	70.0	332	0.380	0.80	5.32x10-12
15	В	320	90	75.0	348	0.339	0.85	3.27x10 <sup>-12</sup>
16	В	320	90	65.0	322	0.427	0.90	1.01x10 <sup>-11</sup>
17	В	320	90	65.0	322	0.427	0.88	8.98x10-12
18	В	320	90	60.0	345	0.518	0.91	1.78x10-11
19	В	320	90	60.0	345	0.518	0.83	2.04x10-11
20	В	320	90	60.0	335	0.500	0.87	1.71x10 <sup>-11</sup>
21	В	320	90	60.0	325	0.486	0.93	2.10x10 <sup>-11</sup>
22	В	320	90	60.0	322	0.483	0.89	1.97x10 <sup>-11</sup>
23	С	420	90	60.0	347	0.524	0.96	3.07x10 <sup>-11</sup>
24	С	420	90	70.0	341	0.391	0.80	1.07x10 <sup>-11</sup>
25	С	420	90	60.0	333	0.496	0.82	2.21x10 <sup>-11</sup>
26	С	420	90	75.0	344	0.335	0.82	9.85x10-12
27	С	420	90	60.0	344	0.517	0.88	2.79x10 <sup>-11</sup>
28	С	420	90	80.0	345	0.270	0.82	4.54x10 <sup>-12</sup>
29	С	420	90	70.0	357	0.422	0.72	1.78x10 <sup>-11</sup>
30	С	420	90	70.0	343	0.395	0.75	1.14x10 <sup>-11</sup>
31	С	420	90	70.0	345	0.399	0.79	1.18x10 <sup>-11</sup>
32	С	420	90	50.0	333	0.606	0.90	6.23x10 <sup>-11</sup>



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<sup>(7)</sup>。

$$Re = \frac{\int V}{\mu S_v}$$
(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<sup>(8)</sup>。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<sup>-12</sup> m<sup>2</sup> 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<sup>-12</sup> m<sup>2</sup> 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 <sup>(3</sup>、1<sup>8)</sup>から算出した。

 $S_{v}=2N_{L}$  (2-1-5)

ここで、N<sub>1</sub>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<sup>-4</sup> m<sup>-1</sup>と求められ、(2-1-4)式から レイノルズ数は7.5×10<sup>-4</sup>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<sup>-4</sup>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<sup>-2</sup> 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 ー 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<sup>(1)</sup>、 および Piwonka と Flemings<sup>(2)</sup>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<sup>(4)</sup>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<sub>2</sub>O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<sup>(5)</sup>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Kpは次式で表

 $\mathbf{22}$ 



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。

 $K_P = 1.8 \times 10^{-13} \cdot d_{1^{2.5}} \cdot d_{2^{-0.8}}$ (f<sub>L</sub>=0.19) (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√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d2= 81μm、fL=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<sup>(2,11)</sup> 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。

 $\mathbf{24}$ 

(付録参照)。

 $K \propto f_{L^3} \cdot d^2$ 

$$(2 - 1 - 7)$$

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<sup>(12)</sup>。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<sub>N</sub>、および、K<sub>P</sub>(m<sup>2</sup>) は次式で表わされる。

 $K_{N} = 8.8 \times 10^{-19} \cdot d_{1}^{1.3} \cdot d_{2}^{2.4} \cdot f_{L}^{3.2}$   $(0.26 \le f_{L} \le 0.66)$ 

$$K_{P} = 6.2 \times 10^{-13} \cdot d_{1}^{2.2} \cdot d_{2}^{-1.7} \cdot f_{L^{3.2}}$$

$$(0.27 \le f_{L} \le 0.61)$$

ここで、d1はデンドライトの1次枝間隔(  $\mu$ m )、d2は2次枝間隔(  $\mu$ m )、fL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。

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





ここで、2はスリット状間隙の中心から測った距離、uは2=2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2=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。

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

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gは

$$\mathcal{G} = 2 \int_{0}^{\frac{\alpha}{2}} u dZ$$
$$= \frac{\alpha^{3}}{12\mu t} \frac{\Delta P}{L} \qquad (2-1A-3)$$

で与えられる。従って、試料を流れる液体の空塔速度 v は

$$V = ng$$

$$=\frac{na^3}{12\mu t}\frac{\Delta P}{L}$$
(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fu は次式で表わされる。

$$f_{L} = atn \qquad (2-1A-5)$$

ここで

$$n = \frac{1}{\lambda}$$

$$(2 - 1A - 6)$$

14.2

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

$$V = \frac{f_L^3 \lambda^2}{12t^4 \mu} \frac{\Delta P}{L}$$
$$= \frac{K}{\mu} \frac{\Delta P}{L} \qquad (2-1A-7)$$

となる。これより

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

が得られる。dをデンドライト枝間隔とすると λ∝d であるので

$$K \propto f_L^3 d^2$$
 (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<sup>(1)</sup>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 ー 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<sup>2</sup>~2.4×10<sup>2</sup> 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合有量は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

 $\mathbf{29}$
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Su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<sup>(13)</sup>から求めた。

$$d = 1.74 \ \ell$$
 (2-2-1)

ここで、*I*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 ー 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3.87×104、3.96×104、4.06×104、 3.91 ×104 m<sup>-1</sup> 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。

$$K_G = 1.6 \times 10^{-10} \cdot f_{L^{3.3}}$$

 $(0.27 \le f_{l} \le 0.48)$ 

(2-2-2)



## 図 2-2-2 透過率の液相率依存性。

31

表 2-2-1 実験データ

No.	С	Т	fı	ψ	K
	(wt%)	<b>(K)</b>			(m²)
1	75.0	340	0.330	0.86	3.45x10 <sup>-12</sup>
2	60.0	322	0.482	0.89	$1.44 \times 10^{-11}$
3	70.0	323	0.369	0.86	6.10x10 <sup>-12</sup>
4	70.0	344	0.393	0.87	7.71x10 <sup>-12</sup>
5	65.0	323	0.428	0.83	7.01x10 <sup>-12</sup>
6	80.0	343	0.270	0.95	$2.76 \times 10^{-12}$
7 <b>*</b>	60.0	347	0.523		
8	80.0	346	0.273	0.86	2.15x10 <sup>-12</sup>
9	60.0	- 322	0.482	0.83	1.88x10 <sup>-11</sup>
10	65.0	339	0.449	0.83	$1.32 \times 10^{-11}$
11	70.0	323	0.369	0.83	6.68x10 <sup>-12</sup>

\*: 固相流動発生

C : ボルネオール含有量

T : 実験温度

f1: 液相率

ψ : 粒状晶間隙のボルネオール ー 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<sub>6</sub>は透過率(m<sup>2</sup>)であり、f<sub>1</sub>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<sup>-4</sup>で あり、最大は2.3×10<sup>-3</sup>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<sup>-4</sup>よりも小さい。しかし、レ イノルズ数が7.5×10<sup>-4</sup>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 ー カルマンの式<sup>(14)</sup>によっても表わされる。

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

ここで、kはコゼニー 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 ー カルマンの式から、透過率は次式のようになる。

$$\mathsf{K} = \frac{\varepsilon^3}{\frac{\varepsilon}{8} S_v^2} \tag{2-2-4}$$

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<sup>(7、14、15)</sup>。しかし、この値は unconsolidated 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 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<sup>(2,11)</sup>。 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。

$$\mathcal{F} = \frac{a^3}{12\mu} \frac{\Delta P}{L} \tag{2-2-5}$$

qをaで割ると、平均流速Ueが得られる。

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

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<sup>(1)</sup>。まず、流路断面積の総和は試料断面積と液相率 fL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。

$$Ue = \frac{V}{f_L} \frac{Le}{L}$$
(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

$$m = \frac{a}{2} \tag{2-2-8}$$

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。

$$m = \frac{f_L}{S_V}$$

(2 - 2 - 9)

(2-1-1)式と(2-2-6)~(2-2-9)式から

$$K = \frac{f_{L}^{3}}{k' S_{v}^{2}}$$
(2-2-10)

ここで

$$\mathcal{E}' = 3\left(\frac{Le}{L}\right)$$

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 ー 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Kgは次式で表わされる。

 $K_{G} = 1.6 \times 10^{-10} \cdot f_{L^{3.3}}$  (0.27  $\leq f_{L} \leq 0.48$ )

K Gの単位は m<sup>2</sup> 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 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, <u>236</u>(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,<u>68</u>(1982),623.
- (5) N.Streat and F.Weinberg : Metall.Trans., 7B(1976), 417.
- (6) K.A. Jackson and J.D. Hunt : Acta Metall., <u>13</u>(1965), 1212.
- (7) P.C.Carman : Trans.Inst.Chem.Eng.,<u>15</u>(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, <u>107</u>(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, <u>58</u>(1972),1302.
- (13) A.W.Thompson : Metallography, <u>5</u>(1972), 366.
- (14) P.C.Carman : J.Soc.chem.Industr., <u>57</u>(1938), 225.
- (15) P.C.Carman : J.Soc.chem.Industr., <u>58</u>(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<sup>(1-4)</sup>。Ridder ら<sup>(3)</sup>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<sup>(2)</sup>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<sup>(4)</sup>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<sup>(3)</sup>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 ー ストークスの式に従う。

$$\int_{\mathcal{L}} \frac{du}{dt} = \int_{\mathcal{L}} \vec{g} - grad P + \mu \nabla^2 \vec{u} + \frac{\mu}{3} grad di \sqrt{\vec{u}} \quad (3-1)$$

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。

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

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<sup>(5)</sup>から求める。

$$d_1 = A \cdot R^{-B} \tag{3-3}$$

# 表 3-1 計算に用いた記号と値

А	(3−3)式の定数 (=200 μm・K <sup>1/2</sup> ・s <sup>-1/2</sup> )					
В	(3-3)式の定数 (=0.5)					
CL, Cs, CE	液体、固体、共晶固体の溶質濃度					
Co	合金の溶質濃度 (=4.5 wt% )					
Cs	凝固が終了したときの平均溶質濃度					
CPL, CPS	液体、固体の比熱					
d1, d2	1次、2次枝間隔 (d₂=50 μm)					
fl, fs, fe	液相率、固相率、共晶分率					
g	重力加速度 (=9.8 m・s <sup>-2</sup> )					
Н	溶融潜熱 (=397.5 kJ・kg-1)					
h	(3-8)式の定数 (=26.3 kg・m <sup>-3</sup> ・wt% <sup>-1</sup> )					
Kp, Kn	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					
ko	アルミニウム – 銅合金中での銅の平衡分配係数					
	(=0.172)					
ha	熱伝達係数					
m	液相線勾配 (=-3.39 K・ wt% <sup>-1</sup> )					
Ρ	圧力					
R	冷却速度					
S	要素側面の面積					
Т	温度					
То	合金の液相線温度					
t	時間					
U	流速					
V	要素の体積					
$\Delta \mathbf{x}$	節点と grid line の距離					
β	(3-8)式の定数 (=-0.3 kg・m <sup>-3</sup> ・K <sup>-1</sup> )					
μ	アルミニウム - 銅合金融液の粘性係数					
	$(=3 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s})$					
ρ <sub>L</sub> , ρs, ρε	液体、固体、共晶固体の密度					
ρο	液相線温度での液体密度 (=2440 ㎏・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<sup>-11</sup> m<sup>2</sup> 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<sup>(6)</sup>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<sup>(7-9)</sup> 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。

$$\left(f_{s}f_{s}C_{ps}+f_{L}f_{L}C_{pL}\right)\frac{\partial T}{\partial t}=\nabla\cdot\lambda\nabla T-f_{L}f_{L}C_{pL}\vec{U}\nabla T-f_{s}H\frac{\partial f_{L}}{\partial t}\quad (3-4)$$

バルク融液内のエネルギー収支の式は次のようになる。

$$f_{L}C_{PL} = \nabla \cdot \lambda \nabla T - f_{L}C_{PL} \overrightarrow{U} \nabla T \qquad (3-5)$$

固液共存域内での連続の式は次のようになる。

$$\frac{\partial}{\partial t} (f_s f_s + f_t f_t) = -\nabla f_t f_t \vec{U}$$
(3-6)

また、バルク融液内では次のようになる。

$$\frac{\partial f_{L}}{\partial t} = -\nabla f_{L} \vec{U} \qquad (3-7)$$

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。

$$f_{L} = f_{0} + f_{1}(C_{L} - C_{0}) + f_{2}(T - T_{0})$$
(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。

$$\int_{L} f_{L} \frac{\partial C_{L}}{\partial t} = \int_{S} C_{L} \left( \frac{k_{0} - l}{\partial t} - \int_{L} f_{L} \overline{U} \nabla C_{L} \right)$$

$$(3 - 10)$$

バルク融液内での溶質保存の式は次のようになる。

$$\int \frac{\partial G}{\partial t} = -\int t \vec{u} \nabla C t \qquad (3-11)$$

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。

$$\sum_{j} \overline{f_{L}f_{L}} U S_{j} \left[ \frac{f_{Si} (h + \beta m)C_{Li} (k_{o} - l)}{(1 + 5)(f_{Li} - f_{S})f_{Li}} + \frac{(h + \beta m)(\overline{C_{L}} - C_{Li})}{(1 + 5)f_{Li}} + \frac{C_{PL}(f_{Li} - f_{S})Vi}{\overline{5}} (\overline{T} - \overline{T}i) \right]$$

$$- \frac{(f_{Li} - f_{S})(f_{S}f_{Si}C_{PS} + f_{Li}f_{Li}C_{PL})Vim(\overline{C_{L}} - C_{Li})}{\overline{5}} - \frac{f_{Li}}{\overline{5}} \int_{Li} f_{Li} f_{Li}}{\overline{5}} \left[ \frac{f_{Li} - f_{S}}{\overline{5}} \right] \left[ \frac{f_{Si}}{\overline{5}} + f_{Li}f_{Li}C_{PL} - Vim(\overline{C_{L}} - C_{Li})}{\overline{5}} - \frac{f_{Si}}{\overline{5}} \right] \left[ \frac{f_{Si}}{\overline{5}} + f_{Li}f_{Li}C_{PL} - Vim(\overline{C_{L}} - C_{Li})}{\overline{5}} - \frac{f_{Si}}{\overline{5}} \right] \left[ \frac{f_{Si}}{\overline{5}} + f_{Li}f_{Li}C_{PL} - Vim(\overline{C_{L}} - C_{Li})}{\overline{5}} - \frac{f_{Si}}{\overline{5}} \right] \left[ \frac{f_{Si}}{\overline{5}} + f_{Li}f_{Li}C_{PL} - Vim(\overline{C_{L}} - C_{Li})}{\overline{5}} \right] \left[ \frac{f_{Si}}{\overline{5}} + f_{Li}f_{Li}C_{PL} - Vim(\overline{C_{L}} - C_{Li})}{\overline{5}} \right] \left[ \frac{f_{Si}}{\overline{5}} + f_{Li}f_{Li}C_{PL} - Vim(\overline{C_{L}} - C_{Li})}{\overline{5}} \right] \left[ \frac{f_{Si}}{\overline{5}} + f_{Li}f_{Li}C_{PL} - Vim(\overline{C_{L}} - C_{Li})}{\overline{5}} \right] \left[ \frac{f_{Si}}{\overline{5}} + f_{Li}f_{Li}C_{PL} - Vim(\overline{C_{L}} - C_{Li})}{\overline{5}} \right] \left[ \frac{f_{Si}}{\overline{5}} + f_{Li}f_{Li}C_{PL} - Vim(\overline{C_{L}} - C_{Li})}{\overline{5}} \right] \left[ \frac{f_{Si}}{\overline{5}} + f_{Li}f_{Li}C_{PL} - Vim(\overline{C_{L}} - C_{Li})}{\overline{5}} \right] \left[ \frac{f_{Si}}{\overline{5}} + f_{Li}f_{Li}C_{PL} - Vim(\overline{C_{L}} - C_{Li})}{\overline{5}} \right] \left[ \frac{f_{Si}}{\overline{5}} + f_{Li}f_{Li}C_{PL} - Vim(\overline{C_{L}} - C_{Li})}{\overline{5}} \right] \left[ \frac{f_{Si}}{\overline{5}} + f_{Li}f_{Li}C_{PL} - Vim(\overline{C_{L}} - C_{Li})}{\overline{5}} \right] \left[ \frac{f_{Si}}{\overline{5}} + f_{Li}f_{Li}C_{PL} - Vim(\overline{C_{Li}} - C_{Li})}{\overline{5}} \right] \left[ \frac{f_{Si}}{\overline{5}} + f_{Li}f_{Li}C_{PL} - Vim(\overline{C_{Li}} - C_{Li})}{\overline{5}} \right] \left[ \frac{f_{Si}}{\overline{5}} + f_{Li}f_{Li}C_{PL} - Vim(\overline{C_{Li}} - C_{Li})}{\overline{5}} \right] \left[ \frac{f_{Si}}{\overline{5}} + f_{Li}f_{Li}C_{PL} - Vim(\overline{C_{Li}} - C_{Li})}{\overline{5}} \right] \left[ \frac{f_{Si}}{\overline{5}} + f_{Li}f_{Li}C_{PL} - Vim(\overline{C_{Li}} - C_{Li}) \right] \left[ \frac{f_{Si}}{\overline{5}} + f_{Li}f_{Li}C_{PL} - Vim(\overline{C_{Li}} - C_{Li}) \right] \left[ \frac{f_{Si}}{\overline{5}} + f_{Li}f_{Li}C_{PL} - Vim(\overline{C_{Li}} - C_{Li}) \right] \left[ \frac{f_{Si}}{\overline{5}} + f_{Li}f_{Li}C_{PL} - Vim(\overline{C_{Li}} - C_{Li}) \right] \left[ \frac{f_{Si}}{\overline{5}} + f_{Li}f_{Li}C_{PL} - Vim(\overline{C_{Li}} - C_{Li}$$

$$= \frac{\int_{Li} - \int_{S}}{\frac{\xi}{\xi}} V_{i} \frac{\Sigma}{j} \frac{\int_{J} (T_{j} - T_{i})}{\frac{1}{\Re} + \frac{\Delta \chi_{i}}{\lambda_{i}} + \frac{\Delta \chi_{j}}{\lambda_{j}}}$$
(3-12)

ここで、

$$\xi = \int_{S} V_i \left[ H + \frac{\left( \int_{S} f_{Si} C_{PS} + \int_{Li} f_{Li} C_{PL} \right)}{\int_{Li} f_{Li}} m C_{Li} \left( \frac{k_0}{k_0} - 1 \right) \right]$$

$$S = 1 + \frac{(h + \beta m) f_{s} C_{Li} (k_{o} - 1)}{f_{Li} (f_{Li} - f_{s})}$$

である。流速には、マーカーとセル法における表示法<sup>(10)</sup>を用いた。また、対流項には風 上差分<sup>(11,12)</sup>を用いた。 $f_{L,L}$ ,  $C_{L,T}$  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。

$$\frac{\sum \overline{f_{L}} U S_{j} \left[ 1 - \frac{h(\overline{C_{L}} - C_{Li})}{f_{Li}} - \frac{\beta(\overline{\tau} - \tau_{i})}{f_{Li}} \right]}{\frac{\beta}{Li}} = \frac{\beta}{f_{Li} C_{PL}} \frac{\sum \frac{S_{j} (T_{j} - \tau_{i})}{\frac{1}{h_{d}} + \frac{\Delta \chi_{i}}{\lambda_{i}} + \frac{\Delta \chi_{j}}{\lambda_{j}}} (3 - 13)$$

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

		密度 (kg・m <sup>-3</sup> )	熱伝導率 (₩・m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	比熱 (kJ・kg <sup>-1</sup> ・K <sup>-1</sup> )
	液体	(3-8)式	138.1	1.088
Al-4.5wt%Cu	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	ノガ	670	0.163	0.837

表 3-2 計算に用いた物性値。

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。

$$\overline{Cs} = \frac{\int_{S} \int_{0}^{1-f_{E}} Cs dfs + \int_{SE} f_{E} CE}{\int_{S} (1-f_{E}) + \int_{SE} f_{E}} (3-14)$$

計算に用いた条件は次の通りである。時刻t=O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 mm、肉厚5 mm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 mm 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 mm 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 mm のドリルで採取した。次に、鋳物底面から2、4、6、お よび8 cm 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 cm 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 cm 、底面から5 cm 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。



鋳物縦断面のマクロ組織。 図 3-2







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20 s および180 s 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180 s 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





(a)

(b)

(b) 凝固開始180 s 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<sup>(13)</sup>。

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 <sup>(14-16)</sup>。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





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<sup>(17)</sup>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〕

- S.D.Ridder, F.C.Reyes, S.Chakravorty, R.Mehrabian, J.D.Nauman, J.H.Chen and H.J.Klein: Metall.Trans., <u>9B</u>(1978), 415.
- (2) T.Fujii, D.R.Poirier and M.C.Flemings: Metall.Trans., <u>10B</u>(1979), 331.
- (3) S.D.Ridder, S.Kou and R.Mehrabian : Metall.Trans., <u>12B</u>(1981), 435.
- (4) A.L.Maples and D.R.Poirier : Metall.Trans., <u>15B</u>(1984), 163.
- (5) T.Okamoto and K.Kishitake : J.Cryst.Growth, 29(1975), 137.
- (6) 岡本平 : 鉄と鋼, <u>58</u>(1972),1302.
- (7) T.Z.Kattamis, J.C.Coughlin and M.C.Flemings: Trans.Metall.Soc.AIME, <u>239</u> (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., <u>6A</u>(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.AlME, 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..

#### 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<sup>(3)</sup>。

(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)<sup>(4)</sup>。

(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<sup>(5-7)</sup>。

(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)<sup>(8,9)</sup>。

(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<sup>(26)</sup>、および、大野<sup>(27)</sup>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<sup>(28)</sup>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、鉄ー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 ー 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ビーが低く、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<sup>(36)</sup>。

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298 K (過熱度5 K)、 353 K (過熱度60 K)の場合について、それぞれ図4-4 (a)~(d)、(e)





5cm

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120 s 間隔で観察された等軸晶帯の形状を、注入温度が 353 K (過熱度60 K)、313 K (過熱度20 K),294 K (過熱度1 K) 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303 K (過熱度10 K)以下の場合には、注入後 900~1200 s 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。313 K 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。

。我在不能,你还知道这么这么?""你,你们不是这一个?""""。 "我们的你就一起这一个多个人来说?""""""。"""","""",""""。"""。""""。 你们,我们,我你你要了。"我们不过了你我说这一。

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900~1200 s 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つのビークを持ち、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のビークは短時 間側へ移動する。注入温度を303 K 以下にすると第1のビークは消失し、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、













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

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 4-11 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600~1200 s 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 mm 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 mm 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。



1 mm

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20 s 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<sup>(1)</sup>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<sup>(4)</sup>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<sup>(3)</sup>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。このために凝固設 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<sup>(30,32)</sup>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<sup>(30,33)</sup>。 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。



1mm

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2400 s 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<sup>(8,9)</sup>は見られない。



Stage I

Stage I

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<sup>(3)</sup> 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 ー ェチ 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 mm 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 mm 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<sup>(5-7)</sup>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<sup>-2</sup>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<sup>(37)</sup>。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。

- (1) W.C.Winegard and B.Chalmers: Trans.Am.Soc.Met., <u>46</u>(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.,<u>8</u>(1963),255.
- (5) A.Ohno, T.Motegi and H.Soda: Trans. Iron Steel Inst. Jpn, <u>11</u>(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, <u>239</u>(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. Seward II : Trans. Metall.Soc. AIME, <u>236</u>(1966), 149.
- (11) T.F.Bower and M.C.Flemings: Trans.Metall.Soc.AIME, <u>239</u>(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.AlME, 236(1966), 1366.
- (15) D.R.Uhlmann T.P.Seward Ⅲ and B.Chalmers : Trans.Metall.Soc.AIME, <u>236</u>(1966),
  527.
- (16) R.T.Southin : J.Inst.Met.,<u>94</u>(1966),401.
- (17) S.O'Hara and W.A.Tiller : Trans.Metall.Soc.AIME, <u>239</u>(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, <u>50</u>

(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", vol I, part 2C, Lösungsgleichgewichte ",6th ed., Springer-Verlag, Berlin, (1964), 162.
- (29) 萩原巌、高橋忠義:鉄と鋼,<u>53</u>(1967),27.
- (30) R.J.McDonald and J.D.Hunt : Trans.Metall.Soc.AlME, <u>245</u>(1969), 1993.
- (31) 成田貴一、谷口政行:鉄と鋼,<u>56</u>(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., <u>5</u>(1976), 1.
- (35) 浅井滋生、佐原崇彦、鞭巌:鉄と鋼,<u>63</u>(1977),1512.
- (36) K.A. Jackson and J.D. Hunt : Acta Metall., <u>13</u>(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<sup>(1-8)</sup>。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<sup>(9)</sup>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HNO3で腐食生成物を除去し た。ミクロ組織顕出にはVilella氏液(HF20cc+HNO310cc+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ビット法によった。 エッチビット用の腐食液には、HCl71cc+HF4cc+CH30H25cc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ビット観察用試片は腐食前 に電解研磨した(電解液:HC10420cc+C2H50H180cc、電解条件: 2 77 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<sup>(10)-(16)</sup> 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。



1cm

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 5-1-5 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<sup>(4,6)</sup>や氷<sup>(1)</sup>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 。



500µm

 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<sup>(1)</sup>や溶質濃度分布<sup>(2)</sup>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<sup>(17-19)</sup>。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<sup>(4)</sup>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<sup>(20)</sup>。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合有量が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<sup>(3)</sup>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 – 銅合金では銅合有量が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。銅合有量が高いと固液 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、合金の銅合 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



1 cm

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) 47 cm/s 、 (c) 67 cm/s。







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
 口組織である。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、エッチビ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。

α 500µm

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。



(a) unconstrained growth (b) constrained growth

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Lu はLe よりもムレ 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。

貨

!
- (1) E.S.Miksch : Trans.Metall.Soc.AIME, <u>245</u>(1969), 2069.
- (2) M.C.Flemings, C.A.Adams, E.E.Hucke and H.F.Taylor : Trans.Am.Foundrymen's Soc., <u>64</u>(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, <u>29</u>(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.,<u>47</u>(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,<u>67</u>(1981),1354.
- (10) K.A. Jackson, J.D. Hunt, D.R. Uhlmann and T.P. Seward III : Trans. Metall. Soc. AIME, <u>236</u>(1966), 149.
- (11) G.S.Cole and G.F.Bolling : Trans.Metall.Soc.AlME, 236(1966), 1366.
- (12) R.T.Southin : J.Inst.Met.,<u>94</u>(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., <u>8A</u>(1977), 77.
- (16) M.H.Johnston, C.S.Griner, R.A.Parr and S.J.Robertson : J.Cryst.Growth, <u>50</u> (1980), 831.
- (17) L.R.Morris and W.C.Winegard : J.Cryst.Growth, <u>6</u>(1969), 61.
- (18) H.Kato and T.Umeda : Metall.Trans.,<u>9A</u>(1978),1795.
- (19) H.A.Atwater and B.Chalmers : Can.J.Phys.,<u>35</u>(1957),208.
- (20) T.Okamoto and K.Kishitake : J.Cryst.Growth, <u>29</u>(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<sup>(1-9)</sup>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<sup>(3)</sup>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<sup>(10,11)</sup>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<sup>(6)</sup>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。

$$\frac{\partial \overline{C}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \mathcal{E}_d f_L \frac{\partial \mathcal{C}_L}{\partial x} \right) \tag{6-1}$$

ここで、Cは時刻 t における体積要素の平均溶質濃度、ε ω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。

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。

$$-R\frac{d\overline{c}}{d\overline{x}} = \frac{d}{d\overline{z}}\left(\mathcal{E}_{d}f_{L}\frac{d\mathcal{L}_{L}}{d\overline{x}}\right) \qquad (6-2)$$

境界条件を次に示す。

$$z=0 \quad \overline{C} = C_{10} \quad f_{1}=1$$
  
$$z=-L \quad \overline{C} = \overline{C} (-L) \quad f_{1}=0 \quad (L: \overline{D} \overline{\alpha} + \overline{c} + \overline{c} - \overline{C})$$

(6-3) 式を用いて(6-2) 式を積分すると、次式が得られる。

$$C_{LO} - \overline{C}(-L) = -\frac{1}{R} \mathcal{E}_{d}\Big|_{\overline{z}=0} \times \frac{dC_{L}}{d\overline{z}}\Big|_{\overline{z}=0}$$
(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。

$$ke = \frac{\overline{C}(-L)}{C_{LQ}}$$

$$= | + \frac{1}{RCL_0} \left( \mathcal{E}_d |_{\mathbf{Z}=0} \times \frac{dC_L}{d\mathbf{Z}} |_{\mathbf{Z}=0} \right)$$
 (6-5)

溶質保存の式は次のようにも書ける。

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_{L}f_{L}) = \frac{\partial}{\partial x}(\mathcal{E}_{d}f_{L}\frac{\partial \mathcal{L}_{L}}{\partial x}) + \mathcal{E}_{o}C_{L}\frac{\partial f_{L}}{\partial t} - W(x,t) \quad (6-6)$$

ここで、w'は単位時間に固体中へ拡散する溶質量であり

$$W' = \mathcal{L}_{o} f_{s} \frac{\partial C_{L}}{\partial t}$$
 : 固体内拡散が完全な場合

となる。ここで、 k 。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

$$-R\frac{d}{dz}(C_{L}f_{L}) = \frac{d}{dz}(\mathcal{E}_{d}f_{L}\frac{dC_{L}}{dz}) - \mathcal{R}_{o}C_{L}R\frac{df_{L}}{dz} - W(z) \quad (6-7)$$

となる。ここで

$$W = - \mathcal{L}_{fs} R \frac{dC_{L}}{dR}$$
: 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。

$$\frac{dC_L}{dZ} = \frac{-\mathcal{E}_d f_L \frac{d^2 C_L}{dZ^2} - (1 - \mathcal{R}_o) C_L R \frac{df_L}{dZ} + W}{R f_L + \mathcal{E}_d \frac{df_L}{dZ} + f_L \frac{d\mathcal{E}_d}{dZ}}$$
(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。

$$ke = |-\frac{(|-k_0) \times \mathcal{E}_d|_{\mathbf{z}=0} \times \frac{df_u}{d\mathbf{z}|_{\mathbf{z}=0}}}{R + \mathcal{E}_d|_{\mathbf{z}=0} \times \frac{df_u}{d\mathbf{z}|_{\mathbf{z}=0}} + \frac{d\mathcal{E}_d}{d\mathbf{z}|_{\mathbf{z}=0}}}$$
(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<sup>(10)</sup>によると、多孔質層内での混合 距離 & 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。

$$l = \xi d \left( l + \frac{z}{L} \right) \tag{6-10}$$

ここで、dはデンドライトの1次枝間隔、をは定数である。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。

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

ここで、U。はz=O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。

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

ここで、 $\eta$ はスリップ速度とバルク融液の流速UBの比であり、 $\alpha$ 。は定数である。 Prandtlの混合距離理論によると、渦粘性係数 $\varepsilon_{t}$ は次式で与えられる<sup>(10,12)</sup>。

$$\mathcal{E}t = \mathcal{L}^2 \left| \frac{dU}{dZ} \right| \tag{6-13}$$

乱流拡散係数 ε ₀ は渦粘性係数にほぼ等しい<sup>(13)</sup>ので (6-10)、(6-12)およ び (6-13)式から、乱流拡散係数は

$$\mathcal{E}_{d} = \theta d^{2} U_{B} \left( 1 + \frac{z}{L} \right)^{2}$$
 (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。

$$K = \frac{\frac{df_L}{dZ|Z=0}}{\frac{R}{Ad^2L}R + \frac{Z}{L} + \frac{df_L}{dZ|Z=0}}$$
(6-15)

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

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

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

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

$$dT_{L} = \sum_{pi} \frac{\partial T_{L}}{\partial C_{Lpi}} dC_{Lpi} + \sum_{gi} \frac{\partial T_{L}}{\partial C_{lgi}} dC_{Lgi} \qquad (6-18)$$

が成り立つ。(6-16)、(6-17)、および(6-18)式から

$$\frac{df_{L}}{dT_{L}} = \left[\sum_{pi} \left\{ m_{pi} \frac{-(l-k_{opi})C_{opi}}{\left\{ (l-k_{opi})f_{L} + k_{opi} \right\}^{2}} \right\} + \sum_{gi} \left\{ m_{gi} \left( k_{ogi} - l \right) C_{ogi} f_{L}^{(k_{ogi} - 2)} \right\} \right]^{-1} (6-19)$$

が得られる。ここで、

$$M_{pi} = \frac{\partial T_L}{\partial C_{Lpi}}$$
,  $M_{gi} = \frac{\partial T_L}{\partial C_{Lgi}}$  (6-20)

である。Gを固液共存域内での温度こう配とすると

$$\frac{df_L}{dZ} = G \cdot \frac{df_L}{dT_L} \tag{6-21}$$

であるので、(6-19)と(6-21)式から、凝固前面では、

$$\frac{df_{L}}{dZ}\Big|_{Z=0} = \frac{G}{\sum miG_{i}(ki-1)}$$
(6-22)

の関係が得られる。iは溶質元素iを表わす。

AT.

2元合金で液相線と固相線が直線の場合には、(6-22)式は

$$\frac{df_{L}}{dZ|_{Z=0}} = \frac{G}{mC_{L0}(k_{0}-1)} \qquad (6-23)$$

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△T1、△T2をと ると次の関係が成り立つ。

$$\Delta T_{1} = GL$$

$$\Delta T_{2} = mC_{10} (k_{0} - 1)$$

$$(6 - 24)$$

$$\frac{\Delta T_{2}}{\sqrt{T_{2}}} = k_{0}$$



図 6-2 2元平衡状態図における温度差  $\Delta T_1$ 、  $\Delta T_2$  のとり方。

(6 - 25)

(6-23)、および(6-24)式を用いると(6-15)式は

$$K = \frac{1}{\frac{\pounds_{o} LR}{\theta d^{2} U_{B}} + (1 + 2 \pounds_{o})}$$

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パーで採取した。 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 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<sup>(14)</sup>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

# 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 <sub>B</sub> (cm/s)	L (cm)	G (K/cm)	R (cm/s)	d (cm)	ke
1	2.1	13	0.62	63.4	0.113	2.5x10-2	0.984
2	2.1	67	0.98	40.0	0.067	2.5x10-2	0.950
3	2.1	83	0.88	44.3	0.041	2.0x10-2	0.818
4	4.0	47	1.51	47.7	0.040	2.5x10-2	0.945
5	4.0	67	1.89	38.1	0.035	2.5x10 <sup>-2</sup>	0.933
6	8.8	20	2.65	33.4	0.034	1.8x10 <sup>-2</sup>	0.985
7	8.8	46	2.56	34.6	0.043	1.8x10-2	0.875
8	8.8	67	3.70*	23.9 <b>*</b>	0.025*	1.8x10-2	0.836

\* : 推定值

CLO:合金の平均銅含有量

- U<sub>B</sub>: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

液共存域の幅をしとする。

(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 ー 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UB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 koLR/(d<sup>2</sup>U<sub>B</sub>) の関係を示す。直線は縦軸との切片 が 1+2k。 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 銜分配係数は0.17<sup>(15)</sup>とする。回帰直線は

$$\frac{1}{K} = 35.0 \cdot \frac{\pounds_{o} LR}{d^{2} U_{B}} + 1.34 \qquad (6-26)$$





で表わされる。これから、θ=0.029(cm<sup>-1</sup>)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<sup>(16)</sup> 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<sup>(16)</sup>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 koLR/(d<sup>2</sup>U<sub>B</sub>)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 <sup>(1)</sup>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  $\mu$ m であった<sup>(17)</sup>。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√2 倍 する。 $\frac{df_1}{dS}$  s=0 の値を(6-22)式から評価するために、平居<sup>(18)</sup>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<sup>(19)</sup>。炭素の 1/K を、修正した1次枝間隔から求めた  $R/(d^2 \cup_B \frac{df_1}{dS} |_{S=0})$ 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  $|+2/(L \frac{df_2}{S=0})$  となるように引いた回帰直線であり、次式で表わされる。

$$\frac{1}{K} = 38.3 \cdot \frac{R}{d^2 U_B \frac{df_L}{dZ}} + 1.56 \qquad (6-27)$$

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<sup>-1</sup>) 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<sup>-1</sup>) としたときの関係を示す。両者はよく 一致している。







 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 θ=0.029 cm<sup>-1</sup>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<sup>(6)</sup>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。

$$x_{l} = n_{l} t^{b} + a_{l}$$
 (6-28 (a))

$$x_s = n_s t^b + a_s$$
 (6-28 (b))

ここで、x<sub>L</sub>、x<sub>s</sub>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<sub>L</sub>, a<sub>s</sub> 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<sub>L</sub>は次式 で表わされる<sup>(20)</sup>。

$$C_{L} = C_{0} f_{L} \left[ \frac{f_{L} n_{g} a + 1}{n_{g} a + 1} \right]$$

$$(6-29)$$

$$n_{g} = \frac{n_{L} - n_{S}}{n_{S}}$$
,  $\alpha = 1 - \frac{\beta}{2}$ 

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、 $\beta$ =0.04、 $k_0$ =0.79 とした。一方、 Bridge と Rogers<sup>(6)</sup>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>O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<sup>(5)</sup>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<sup>(21)</sup>が成り 立つ。

$$\frac{C_{S}(x_{i})}{C_{o}} = 1 - \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \frac{\sqrt{\frac{R_{i}}{D} x_{i}}}{2}$$

$$+ (\frac{R_{o} - \frac{1}{2}}{\frac{1}{R_{o} - \frac{R_{i}}{R_{i}}}} \exp[-\frac{R_{o}(1 - \frac{R_{o}}{D}) \frac{R_{i}}{D} x_{i}}] \operatorname{erfc}[(\frac{R_{i} - \frac{1}{2}}{\frac{1}{R_{i}}}) \frac{\frac{R_{i}}{D} x_{i}}{\frac{1}{R_{o} - \frac{R_{i}}{R_{i}}}}]$$

$$+ (1 - \frac{R_{o}}{\frac{1}{R_{o} - \frac{R_{i}}{R_{i}}}} \exp[-\frac{R_{i}}{R_{i}}(1 - \frac{R_{i}}{R_{i}}) \frac{R_{i}}{D} x_{i}}] \operatorname{erfc}[(\frac{R_{i} - \frac{1}{2}}{\frac{1}{D}}) \frac{\frac{R_{i}}{R_{i}} x_{i}}{\frac{1}{R_{o} - \frac{R_{i}}{R_{i}}}}]$$

$$(6 - 30)$$

ここで、x1は成長速度が急変した位置からの距離、Cs(x1)はx1での固体濃度、R およびR1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3×10<sup>-5</sup> c m<sup>2</sup>/s<sup>(22)</sup>、平衡分配係数を0.17<sup>(15)</sup>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。

- (1) 綾田研三、成田貴一、森隆資、大西紀泰 : 鉄と鋼,<u>67</u>(1981),1278.
- (2) 佐々木寛大郎、杉谷泰夫、小林純夫、石村進 : 鉄と鋼,<u>65</u>(1979),60.
- (3) 高橋忠義、市川羽、工藤昌行、島原皓一 : 鉄と鋼,<u>61</u>(1975),2198.
- (4) J.P.Gabathuler and F.Weinberg : Metall.Trans.,<u>14B</u>(1983),733.
- (5) G.J.W.Kor : Ironmaking Steelmaking, 9(1982), 244.
- (6) M.R.Bridge and G.D.Rogers : Metall.Trans.,<u>15B</u>(1984),581.
- (7) A.A.Tzavaras and H.D.Brody : J.Met.,<u>36</u>(1984),No.3,31.
- (8) D.J.Hurtuk and A.A.Tzavaras : Metall.Trans.,<u>8B</u>(1977),243.
- (9) S.Kollberg : Iron Steel Eng., <u>57</u>(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, <u>29</u>(1975), 137.
- (17) 綾田研三、成田貴一、森隆資、大西北泰 : 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.,<u>19</u>(1984),2306.
- (20) M.C.Flemings and G.Nereo: Trans.Metall.Soc.AlME, 239(1967), 1449.
- (21) V.G.Smith, W.A.Tiller and J.W.Rutter : Can. J. Phys., <u>33</u>(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 ー 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。

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 科山根書己教授、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。 (1) Influence of melt flow on the growth direction of columnar grains and columnar dendrites.

Acta Metall.,<u>31</u>(1983),1425.

- (2) Interdendritic fluid flow normal to primary dendrite-arms in cubic alloys. Acta Metall.,<u>31</u>(1983),1417.
- (3) Growth direction of columnar crystals solidified in flowing melt. Acta Metall.,<u>32</u>(1984),933.
- (4) Fluid flow in interdendritic space in cubic alloys.Acta Metall.,<u>32</u>(1984),1423.
- (5) Fluid flow in the mushy zone composed of granular grains. Acta Metall.,<u>32(1984)</u>,1741.
- (6) Formation of equiaxed zone in castings. Met.Sci.,<u>18</u>(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.