

アルミニウム合金DCスラブ鋳塊におけるマクロ偏析の 溶質分布およびミクロ組織に関する数値解析

石川 宣仁*, 山田 竜也**, 久保 貴司***, 高橋 功一****

Numerical Simulations on Solute Distribution and Microstructure of Macro Segregation in DC Casting Slab of Aluminum Alloys

Nobuhito Ishikawa*, Tatsuya Yamada**, Takashi Kubo*** and Koichi Takahashi****

In DC casting of 5000 series aluminum alloys, negative and positive macro segregations can be seen at the center of slab thickness corresponding to eutectic and peritectic chemical elements respectively. It is very important to investigate the generating mechanism because these macro segregations have an influence on material and chemical properties of wrought products. Authors have carried out two-dimensional measurements of the macro segregations under the optical emission spectrometry, and significant characteristic features of them were obtained definitely. They are explained physically and quantitatively by our proposed hypothesis on a partially swept solute model, in which it assumes that a sump melt flow penetrating into a mushy zone pushes out an enriched or diluted liquid solute within a critical solid fraction, then the ordinary solidification process resumes. The reason why granular crystals exist in the region of the remarkable macro segregation may be revealed as a texture transformation from an equiaxed dendrite growth due to an advection of latent heat and liquid solute by using the phase field model with a melt convection.

Keywords: macro segregation, microstructure, critical solid fraction, solute diffusion model, phase field model

1. 緒言

Fig. 1に示すアルミニウム合金の半連続DC (direct chill) スラブ鋳造では、5000系合金の鋳塊横断面中央部においてMg, Feなど共晶系成分(平衡分配係数 $k_e < 1$)のマクロ負偏析、およびTiなど包晶系成分($k_e > 1$)のマクロ正偏析が一般的に知られている。これらのマクロ偏析は最終製品の機械的性質や化学的性質に影響を与えるため、その原因究明は非常に重要である。

マクロ偏析のメカニズム究明についてはFlemingsらの先駆的研究から始まり、代表的発生メカニズムとして固液共存域での溶湯対流あるいは凝固収縮流により濃化液相溶質が移動する溶質移流説¹⁾、湯面鋳型近傍

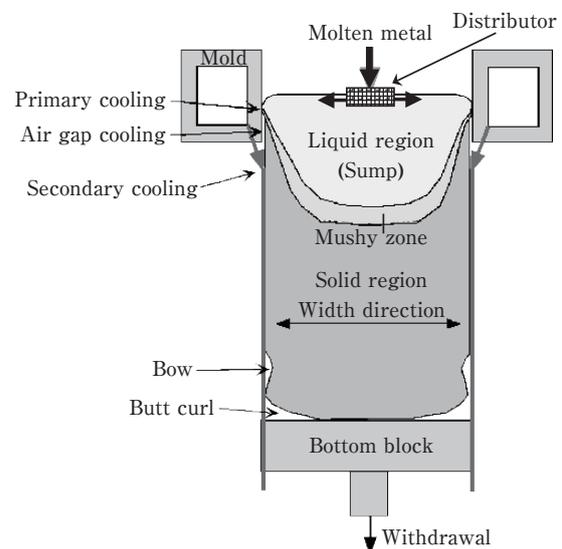


Fig. 1 Schematic illustration of the semi continuous DC casting of aluminum alloys.

* (株)UACJ 技術開発研究所 第三研究部
No. 3 Research Department, Research & Development Division, UACJ Corporation

** (株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター
Fukaya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

*** (株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター, 博士(工学)
Fukaya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.

**** (株)UACJ 技術開発研究所 第一研究部, 博士(工学)
No. 1 Research Department, Research & Development Division, UACJ Corporation, Ph. D. (Eng.)

でのデンドライト樹枝が溶断され初晶が遊離沈降する初晶遊離沈降説²⁾などがある。しかし、いずれもアルミニウム合金の大型DCスラブ鋳造に対しては検証データに乏しく定性的な説明の域を出ていない。

本論文では、工場操業における鋳造の詳細な観察データを元に定量的、且つ明快なモデル解析を行い、大型DCスラブ鋳造にとって説得力のあるマクロ偏析発生メカニズムの究明を目指した。

まず著者らは、可搬型発光分光分析装置を用いて実機鋳塊の溶質濃度分布を広範囲、且つ詳細に測定し、マクロ偏析の主たる3つの特徴を明確にした³⁾。これらの特徴の一部は従来報告⁴⁾のような1次元測定では把握できず、2次元測定によって初めて得られた結果である。

次に、これら3つの特徴を全て定量的に説明できる発生メカニズムを検討するため溶質移流説の一派となる著者らが提唱する溶質スイープ説を築き、それに基づき大型DCスラブ鋳造に対する3次元溶質拡散モデルを自社開発し、実測されたマクロ負偏析分布の再現を試みた。

さらに、鋳造マイクロ組織の観点からマクロ偏析が顕著な部位において観察される典型的な鋳造マイクロ組織について、フェーズフィールド法(以下、PF法)による2次元鋳造組織予測モデルを自社開発し、鋳造マイクロ組織に与える溶湯流動の影響を初歩的に考察した。

最後に、これら検討結果より大型DCスラブ鋳造におけるマクロ偏析発生メカニズムの描像を推測した。

2. 観察されたマクロ偏析の特徴

5000系合金鋳塊の鋳造定常域より、厚さ400～650 mm、巾800～2200 mmの横断面スライスを採用し、縦25～30 mm×横50～60 mmの測定ピッチで発光分光分析を詳細に行った。実例としてMg成分およびTi成分の溶質濃度分布をスライス内平均値で規格化した比率でFig. 2およびFig. 3にそれぞれ表示した。本論文ではその最小値あるいは最大値をマクロ負偏析、マクロ正偏析それぞれの指標とする。これらを含め多数の測定結果より大型DCスラブ鋳塊におけるマクロ偏析の典型的な特徴を次のように捉えた。

1つ目の特徴は、Table 1に示すFig. 2およびFig. 3に対するマクロ負偏析およびマクロ正偏析の指標特性である。平衡分配係数が1より離れるに従い、マクロ負偏析とマクロ正偏析の区別なくおおよそ線形的にマクロ偏析が顕著になる。

2つ目の特徴はマクロ偏析分布であり、鋳塊中央部で

Table 1 Comparison between the measured macro segregations and the predicted ones using the partially swept solute model.

Chemical element	Fe	Si	Mg	Mn	Ti
Partition coefficient	0.034	0.11	0.45	0.93	7.8
Measured value (%)	61.1	73.3	82.5	96.1	306.5
Predicted value (%)	71.0	73.3	83.5	97.9	304.0

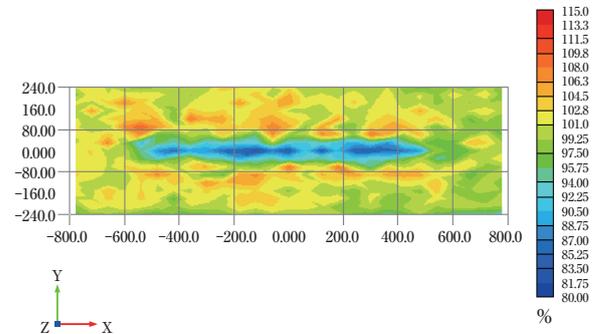


Fig. 2 Measured negative macro segregation of Mg element which is normalized by the averaged solute concentration in the whole slab slice obtained from the large DC casting of 5000 series aluminum alloys.

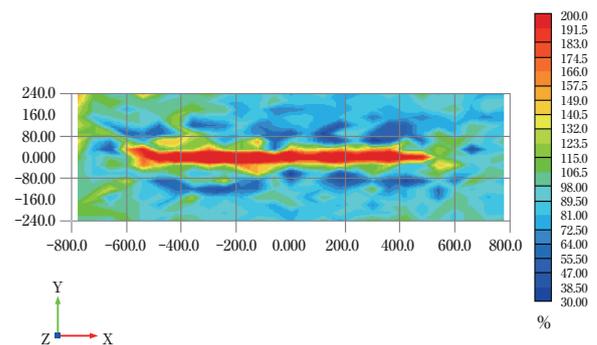


Fig. 3 Measured positive macro segregation of Ti element which is normalized by the averaged solute concentration in the whole slab slice obtained from the large DC casting of 5000 series aluminum alloys.

マクロ偏析が顕著であるが、その領域の外側近傍には成分濃度が反対になる領域が斑に散在する。前述したようにこれは2次元測定で初めて明らかになった観察事実であり、マクロ偏析の各種発生メカニズム説にとって説明すべき対象である。

3つ目の特徴として、Fig. 4に示すようにマクロ偏析が顕著な部位では鋳造マイクロ組織が粒状晶となり、また、結晶粒内と粒界の溶質濃度コントラストが鮮明となる。反対にマクロ偏析が軽微な部位では等軸晶デンドライトとなり、結晶粒内と粒界の溶質濃度コントラストは不鮮明になる。

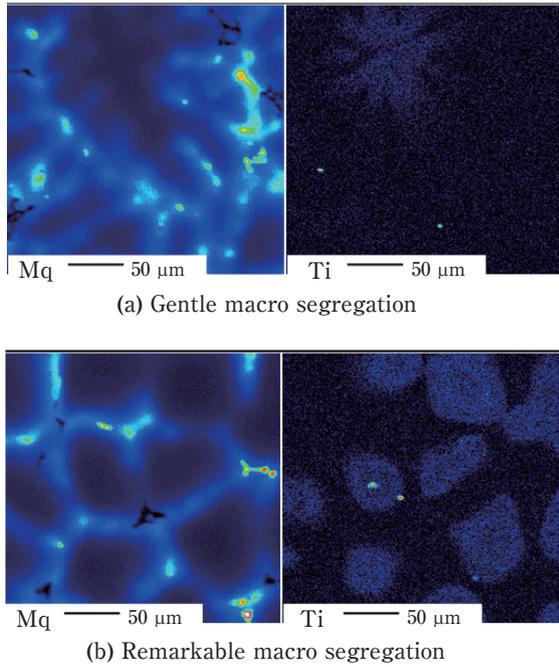


Fig. 4 EPMA images of Mg and Ti elements.

3. マクロ偏析の発生メカニズム説

マクロ偏析の3つの特徴に対し従来説では説明困難な点が多い。例えば、凝固収縮流による溶質移流説では凝固方向が鉛直方向となる鋳塊厚中心位置において、マクロ偏析の発生を説明することは難しい。また、初晶遊離沈降説ではマクロ偏析の周囲近傍に成分濃度がそれと反対になる部位が散在する理由について、サンプル面の特定位置に初晶遊離起点を仮定するならば少々不自然さがある。一方、固液共存域内の溶湯対流によ

る溶質移流説でもマクロ偏析と鋳造マイクロ組織との因果関係まで踏み込んだ報告はほとんどない。

そこで、著者らは以下に述べる溶質スイープ説⁵⁾でマクロ偏析の3つの特徴を説明することを試みた。

マクロ偏析の1番目の特徴である指標特性を説明するため、Fig. 5に示すような鋳造進行に伴って固液共存域を降下する計算要素で思考実験し、流動限界固相率 f_s^* なるパラメータを導入する。まず、流動限界固相率より低固相率では溶質分配による濃化液相溶質が計算要素内に浸透したサンプル溶湯で全量掃き出されると仮定する。これは非常に理想化した仮定であるが、サンプル溶湯側に排出された液相溶質はFig. 2, およびFig. 3の溶質濃度分布から暗示されるようにサンプル溶湯の初期溶質と完全に混合する訳でもない。平衡凝固の式を拡張して溶質の受け渡しを説明すると、液相溶質濃度 C_L は式(1)のごとくサンプル溶湯の溶質濃度 C_0 となる。したがって、固相率 f_s^* で重み付けした固相溶質濃度 C_S と液相溶質濃度 C_L の平均溶質濃度 \bar{C} は式(2)となる。なお、固相溶質濃度 C_S は液相溶質濃度 C_L に平衡分配係数 k_e を掛けて与えた。

$$C_L = C_0 \tag{1}$$

$$\bar{C} = [1 - (1 - k_e)f_s^*]C_0 \tag{2}$$

一方、流動限界固相率 f_s^* より高固相率では、デンドライトの絡み合いを想定して計算要素内へのサンプル溶湯の浸透が止まると仮定する。この場合には液相溶質濃度は式(3)のごとく流動限界固相率 f_s^* を基準にした通常の平衡凝固の式となる。また、平均溶質濃度は式(4)のごとく、流動限界固相率未満での固相分を含めることにより式(2)と連続した式になる。したがって、計

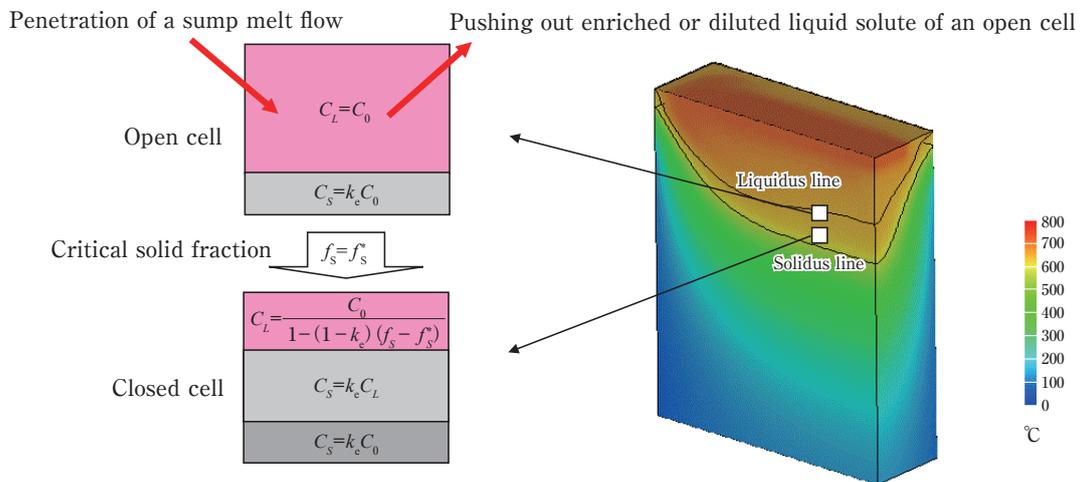


Fig. 5 Schematic illustration of the partially swept solute model.

算要素に対するマクロ偏析は、最終凝固における式(4)の両辺を初期溶質濃度 C_0 で規格化した表現式で与えられる。

$$C_L = \frac{C_0}{1 - (1 - k_e)(f_s - f_s^*)} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \bar{C} &= (1 - f_s^*)[(f_s - f_s^*)C_s + (1 - f_s + f_s^*)C_L] + f_s^*k_eC_0 \\ &= [1 - (1 - k_e)f_s^*]C_0 \end{aligned} \quad (4)$$

具体例として流動限界固相率を0.3に設定した場合の液相溶質濃度、固相溶質濃度および平均溶質濃度を、共晶系成分のMgと包晶系成分のTiについてそれぞれFig. 6,およびFig. 7に示す。図中の黒塗りマークは溶質スweep説を、白抜きマークは通常の平衡凝固を表す。マクロ偏析として着目する平均溶質濃度は、平衡

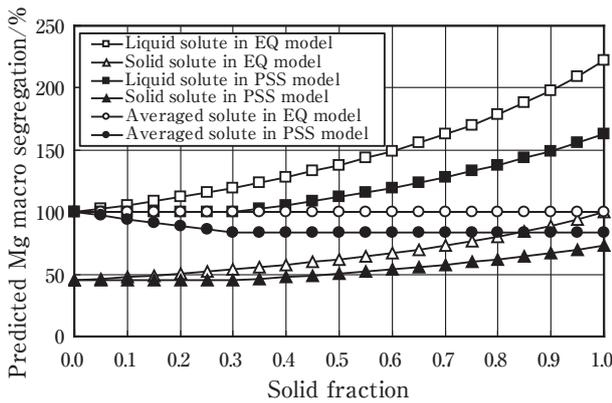


Fig. 6 Comparison of the predicted Mg macro segregation between the partially swept solute model (PSS model) at critical solid fraction 0.3 and the equilibrium solidification model (EQ model).

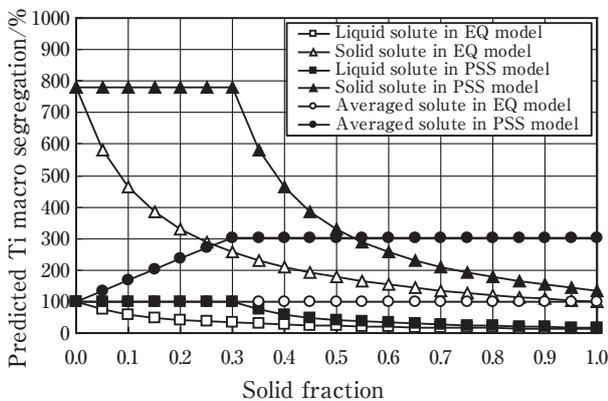


Fig. 7 Comparison of the predicted Ti macro segregation between the partially swept solute model (PSS model) at critical solid fraction 0.3 and the equilibrium solidification model (EQ model).

凝固では初期溶質濃度のままであるが、溶質スweep説では流動限界固相率まで単調に減少あるいは増加し、それ以後では一定値となり、共晶系成分ではマクロ負偏析を、包晶系成分ではマクロ正偏析を適正に表現できている。また、マクロ偏析の特徴である平衡分配係数が1より離れるに従いマクロ偏析が線形的に顕著になる理由については、式(4)より明らかである。したがって、計算要素のような局所的マクロ偏析が群集化すれば広域的なマクロ偏析として観察されると推測できる。Table 1の最下段には流動限界固相率を0.3に設定した場合の他成分についてもマクロ偏析の予測値を示した。実測値との一致が良好な結果から溶質スweep説がマクロ偏析の発生メカニズムとして物理的意義があると考えられる。

さて、溶質スweep説で導入した流動限界固相率の物理的意味について考える。Fig. 8には実測したMgマクロ負偏析と各鋳造条件に対する引き抜き溶湯流速(=密度×鋳塊横断面積×降下速度)との関係を示したが、明瞭なる負の相関が見られる。図中の下側包絡線となる代表4点に対し、式(4)によるMgマクロ負偏析の予測値が実測値に一致するように流動限界固相率を逆算した結果をTable 2に示した。全溶湯流速が大きいほど流動限界固相率が増大する傾向にあるが、大型DC鋳造の運転条件範囲内では約0.35以下の値となった。過去の報告で神戸ら⁶⁾は、デンドライト間隙の残留液相流動が固相率0.4~0.8の範囲で起きていると観察で評価し、また、高橋ら⁷⁾は、固液共存域での液相流動域について液相と初晶が共に一体となって流動するq2層、デンドライト間隙を流動するq1層、液相が固相に

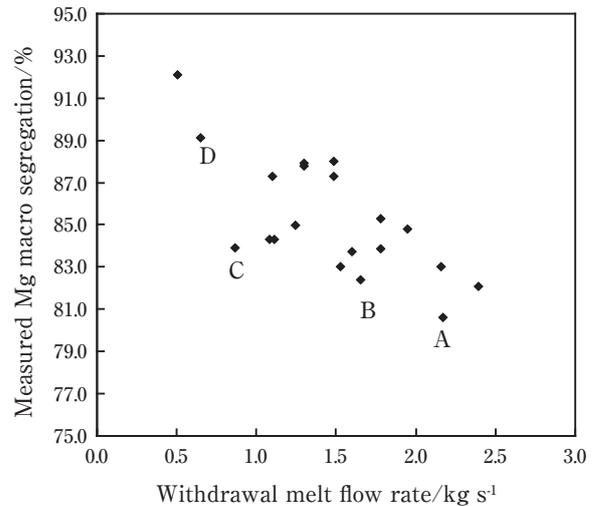


Fig. 8 Relationship between the measured Mg macro segregations and the withdrawal melt flow rate at several casting conditions.

Table 2 Relationship between the measured macro segregations and the predicted ones using the partially swept solute model concerning several casting conditions shown in Fig.8.

	Chemical element	Partition coefficient	Casting conditions shown in Fig. 8			
			A	B	C	D
Measured value (%)	Mg	-	80.6	82.5	83.9	89.1
	Fe	-	56.2	61.1	68.3	74.7
	Ti	-	314.6	306.5	244.5	195.2
Critical solid fraction			0.35	0.32	0.29	0.20
Predicted value (%)	Mg	0.45	80.6	82.5	83.9	89.1
	Fe	0.034	65.9	69.3	71.7	80.9
	Ti	7.8	339.9	316.4	299.1	234.8

取り囲まれて流動できないp層とに領域分けしている。これらの知見を参考にすると、流動限界固相率が0.35とは溶湯が固液共存域を自由に動き回れる範囲(前記q2層に相当)と解釈できる。

ところで、上述の流動限界固相率の概念およびマクロ偏析の表現式(4)は、仲山らの洗浄限界固相率と実効分配係数を用いたマクロ偏析の表現式⁸⁾で溶質拡散係数が凝固速度より非常に大きい場合に相当する。しかし、彼らはサンプル溶湯への液相溶質の拡散染み出しを想定しているのに対し、溶質スイープ説では固液共存域へのサンプル溶湯の浸透および対流効果を想定している点がモデル的に異なる。

4. マクロ偏析分布の予測

マクロ偏析の2番目の特徴としてマクロ偏析の外側近傍に反対の成分濃度が散在する。比喩的に言えば、大雪が降る中、スコップで玄関先の雪かきを行い、周囲の雪が堆くなったかのようにであり、なぜこのような溶質分布になるのかについてはマクロ偏析発生メカニズムそのものにも関連していると考えられる。

そこで、3次元溶質拡散モデルを開発し、溶質スイープ説に基づく計算条件にて実測Mg濃度分布の再現を試みた。

4.1 溶質拡散モデルの理論

大型DC鋳造の温度 T および溶湯速度 u , v , w は、Fig. 1の鋳造境界条件の下で質量保存式、運動量保存式、およびエネルギー保存式を解いて得られる。先ず、質量保存式については擬似圧縮法を用いて圧力 P に関する方程式として解く。

$$\frac{1}{\rho c^2} \frac{\partial P}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad (5)$$

ここで、 ρ は密度、 c は擬似圧縮法の圧力伝播速度である。

運動量保存式では固液共存域での溶湯流動抵抗をDarcyモデルで取り扱い、また、重力効果は温度差による浮力として与える。

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \right) u = -\frac{\partial P}{\partial x} + \mu \nabla^2 u - \frac{\mu}{K} (u - u_s) \quad (6)$$

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \right) v = -\frac{\partial P}{\partial y} + \mu \nabla^2 v - \frac{\mu}{K} (v - v_s) \quad (7)$$

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \right) w = -\frac{\partial P}{\partial z} + \mu \nabla^2 w - \frac{\mu}{K} (w - w_s) + \rho_0 g \beta \Delta T \quad (8)$$

ここで、 μ は粘性係数、 g は重力加速度、 β は体積膨張係数である。Darcyモデルの浸透係数 K は1次元ドライトーム間距離 d_c および体積的液相率 g_L を考慮したKozeny-Carmenの式で与える。

$$K = \frac{g_L^3}{5S_V^2}$$

$$S_V = \frac{4}{d_c} \frac{1 - g_L}{1 - 0.6} \quad g_L > 0.6$$

$$= \frac{4}{d_c} \quad g_L \leq 0.6 \quad (9)$$

なお、溶質スイープ説における流動限界固相率を併用するため、溶湯速度の降下速度 w_s ($u_s = v_s = 0$)への移行がDarcyモデルより早まる場合もあり得る。

エネルギー保存式では固液共存域での凝固潜熱 L を等価比熱法で取り扱う。

$$\rho \left(C_p - L \frac{\partial f_s}{\partial T} \right) \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \right) T = \kappa \nabla^2 T + \mu \left[2 \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 \right] \quad (10)$$

ここで、 C_P は比熱、 κ は熱伝導度であり、凝固モデルとして線形凝固の式(11)を選び、多元系合金の正味の液相線温度 T_L および固相線温度 T_S を取り扱う。

$$f_s = 1 - \frac{T - T_S}{T_L - T_S} \quad (11)$$

一方、平均溶質濃度 \bar{C} は液相溶質濃度 C_L と固相溶質濃度 C_S を固相率 f_s の重み付けで与え、式(13)の溶質拡散方程式に従うものとする。そこでの固相率および溶湯速度は、凝固熱流動モデルの計算結果を使用する。

$$\bar{C} = C_S f_s + C_L (1 - f_s) \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \right) \bar{C} = D \nabla^2 \bar{C} \quad (13)$$

なお、本溶質拡散モデルでは乱流を取り扱わないため、流動限界固相率以下での溶湯対流効果を表現するために溶質拡散係数 D を高めに設定した。

4.2 溶質拡散モデルの計算結果

Fig. 2のMgマクロ負偏析に対応したTable 3に示す鑄造条件にて溶質拡散計算を行った。但し、計算体系は計算時間短縮のため1/4対称とした。温度分布、流速分布およびMg濃度分布の計算結果をFig. 9に示す。サンプル溶湯は溶湯分配器から鑄塊巾方向に吐出され、その鉛直方向回転流に沿った鑄塊厚さ中央部においてマクロ負偏析が予想通り出現した。また、その周辺には平均溶質濃度より高めの領域が若干ながら散在し、回転流脇に位置する溶湯流の淀みとの関連性が見

Table 3 Thermo-physical data for Al-Mg alloys used both in the solute diffusion model and in the thermo-hydraulic model.

Property	Value	Unit
Slab thickness	0.5	m
Slab width	1.6	m
Slab length	1	m
Casting speed	-	m/s
Mesh size	0.01	m
Time step	0.01	s
Density (liquid)	2300	kg/m ³
Density (solid)	2700	kg/m ³
Heat capacitance (liquid)	1146	J/kg-K
Heat capacitance (solid)	949	J/kg-K
Heat conductance (liquid)	218	W/m-K
Heat conductance (solid)	240	W/m-K
Latent heat	3.89×10^5	J/kg
Viscosity	0.001	Ns/m ²
Gravitational acceleration	9.8	m/s ²
Pouring temperature	983	K
Liquidus temperature	-	K
Solidus temperature	-	K
Initial solute concentration	-	wt%
Solute diffusivity	5.0×10^{-6}	m ² /s
Equilibrium partition coefficient	0.45	-
Critical solid fraction	0.2	-
Primary dendrite arm spacing	300×10^{-6}	m

られた。なお、実機サンプル形状については探針法や銅母合金投入法により実態が把握されており、凝固熱流動計算結果の妥当性は確認済みである。

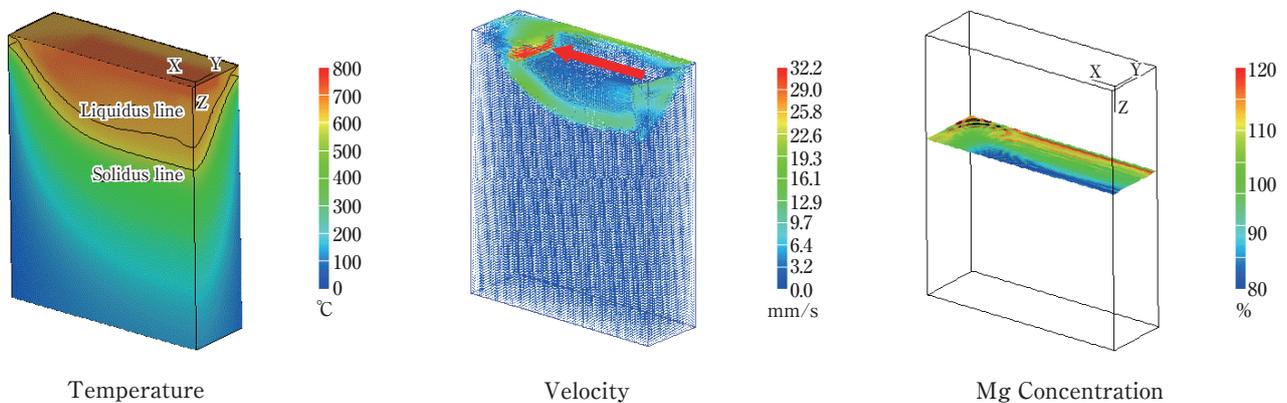


Fig. 9 Predicted Mg macro segregation at the casting condition corresponding to Fig. 2 using the 3-dimensional numerical solute diffusion model coupled with the thermo-hydraulic model.

5. 粒状晶起源の考察

一般に鋳造組織は温度勾配と鋳造速度に依存した組成的過冷却状況に応じて柱状晶あるいは等軸晶になると条件整理がなされており^{9),10)}、実機鋳塊の中央部では凝固条件的に柱状晶になると評価される。そのため大型DC鋳造ではAl-Ti-B母合金あるいはAl-Ti-C母合金の微細化剤を添加し、等軸晶の不均質核生成を促進し、鋳塊組織の微細化や鋳塊割れ防止を図っている。等軸晶の発生メカニズムについては、湯面鋳型近傍における溶湯温度揺らぎによるデンドライト樹枝の溶断²⁾、あるいは初晶核生成¹¹⁾も報告されている。

したがって、等軸晶核生成有りきの前提に立つと、マクロ偏析の3番目の特徴である顕著なマクロ偏析部位において鋳造マイクロ組織が粒状晶となる理由について、等軸晶デンドライト成長の際に粒状晶へと形態変化したとの一提案が可能である。これを理論的に証明するためPF法2次元鋳造組織予測モデル^{12)~14)}を開発し、溶湯流の鋳造マイクロ組織への影響をまず初歩的に検討した。このPF法モデルでは以下に説明するように、PF変数 ϕ 、平均溶質濃度 C 、温度 T 、圧力 P および速度 v に関する時間発展方程式を連成して解く必要がある。

5.1 PF変数 ϕ の時間発展方程式

2元系アルミニウム合金の凝固における全自由エネルギー F は、化学的自由エネルギー密度と勾配エネルギー密度の積分で与えられる。化学的自由エネルギー密度 f は、固相と液相の化学的自由エネルギー密度 f^S および f^L 、さらに二重戸ポテンシャル W の和で与えられる。また、固液界面層での平均溶質濃度 C は固相溶質濃度 C_S と液相溶質濃度 C_L の荷重平均で与えられ、固液界面層において化学ポテンシャルが等しいと仮定するKKSモデル¹⁵⁾を採用する。

$$F = \int_V \left[f(\phi, C, T) + \frac{1}{2} \varepsilon^2 |\nabla \phi|^2 \right] dV \quad (14)$$

$$f(\phi, C, T) = h(\phi) f^S \{ C_S(C, \phi), T \} + [1 - h(\phi)] f^L \{ C_L(C, \phi), T \} + Wg(\phi) \quad (15)$$

$$C = h(\phi) C_S + [1 - h(\phi)] C_L \quad (16)$$

$$\mu_C \equiv \frac{\partial f^S}{\partial C_S} = \frac{\partial f^L}{\partial C_L} \quad (17)$$

固液界面層の分布関数 h および固相-液相間の排他性を表す分布関数 g は次式で与える。

$$h(\phi) = \phi^3 (10 - 15\phi + 6\phi^2) \quad (18)$$

$$g(\phi) = \phi^2 (1 - \phi)^2 \quad (19)$$

勾配エネルギーの係数 ε については、異方性強度 η と方位係数 k を用いてデンドライトの多様性を表現する。

$$\varepsilon(\theta) = \varepsilon_0 [1 + \eta \cos(k\theta)] \quad (20)$$

さて、PF変数 ϕ は非保存量であり、その時間発展はAllen-Cahn方程式が用いられる。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -M \left(\frac{\delta F}{\delta \phi} + \xi \right) \quad (21)$$

ここで、デンドライト成長における2次元アームの発達を表す揺動項 ξ は固液界面層においてのみ存在する関数とし、乱数 χ を $-0.05 < \chi < 0.05$ の範囲で与える。

$$\xi = 4W\phi(1-\phi)\chi \quad (22)$$

計算簡略化のためPF変数の時間発展方程式に希薄溶液近似¹⁵⁾を適用すると具体的表現は次式となる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial t} = & -M \left\{ 30\phi^2(1-\phi)^2 \frac{RT(1-k_e)}{V_m m_e} (m_e C_L - T_m + T) \right. \\ & \left. + 4W\phi(1-\phi)(0.5 - \phi + \chi) \right. \\ & \left. - \varepsilon^2 \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right) - \varepsilon \varepsilon' \left[\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right) \sin 2\theta + 2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y} \cos 2\theta \right] \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} (\varepsilon'^2 + \varepsilon \varepsilon'') \right. \\ & \left. \left[2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y} \sin 2\theta - \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right) - \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right) \cos 2\theta \right] \right\} \quad (23) \end{aligned}$$

ここで、 R は気体定数、 V_m はモル体積、 m_e は液相線勾配、 T_m は融点である。また、易動度 M は次式で簡便的に与える。

$$\frac{1}{M} = \frac{\varepsilon^2 RT}{\sigma V_m m_e} \beta \quad (24)$$

ここで、 σ は界面エネルギー密度、 β は界面カイネティック係数である。

本PF法解析では初期凝固核位置を不動点とし、後述の溶質濃度の変化および凝固熱の移流を介して等軸晶デンドライトの形態変化を予測する。

5.2 平均溶質濃度の時間発展方程式

平均溶質濃度 C は保存量のためCahan-Hilliard方程式が用いられる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{D_c(\phi)}{f_{cc}} \nabla \frac{\delta F}{\delta C} \right) \quad (25)$$

ここで、 f_{cc} は平均溶質濃度 C に関する2階微分、 D_c は同じく拡散係数である。

さて、溶湯流を考慮する場合には平均溶質濃度の時間発展方程式に移流項が付加される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (1-h)\bar{v} \cdot \nabla C_L = \nabla \cdot [D_c \nabla C] + \nabla \cdot [D_c h'(C_L - C_s) \nabla \phi] \quad (26)$$

なお、等軸晶デンドライト周囲での溶湯対流効果を考慮して溶質拡散係数を高めに設定した。

5.3 熱流動方程式

熱伝導方程式にはPF変数 ϕ との関連で凝固潜熱が組み入れられ、溶湯流を考慮する場合には移流項が付加される。

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (1-h)\bar{v} \cdot \nabla T = \frac{1}{C_p} \left[\kappa \nabla^2 T + p(\phi) L \frac{\partial \phi}{\partial t} \right] \quad (27)$$

ここで、 C_p は体積当りの比熱、 L は体積当りの凝固潜熱、 $p = \frac{dh}{d\phi}$ である。

質量保存式では擬似圧縮法を用い、圧力に関する方程式として解く。

$$\frac{(1-h)\partial P}{\rho c^2 \partial t} + \nabla \cdot [(1-h)\bar{v}] = 0 \quad (28)$$

運動量保存式では固液境界層における流動抵抗を考慮するため無次元の摩擦係数 γ を導入し、解析的考察¹⁶⁾ から2.757に設定する。

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} [(1-h)u] + \nabla \cdot [(1-h)\bar{v}u] \\ & = -\frac{(1-h)\partial P}{\rho \partial x} + \nu \nabla^2 [(1-h)u] - \nu \frac{\gamma h^2(1-h)}{(2\lambda)^2} u \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} [(1-h)v] + \nabla \cdot [(1-h)\bar{v}v] \\ & = -\frac{(1-h)\partial P}{\rho \partial y} + \nu \nabla^2 [(1-h)v] - \nu \frac{\gamma h^2(1-h)}{(2\lambda)^2} v \end{aligned} \quad (30)$$

ここで、 ν は動粘性係数、 2λ は固液界面層の厚さである。

5.4 鋳造組織予測モデルの計算結果

Table 4 に示す計算条件にてAl-Mg合金の等軸晶デンドライト成長過程を追った。溶湯流無しの場合、**Fig. 10** に示すように等軸晶デンドライトは4回転対称で等方的に成長し、濃化液相溶質は2次デンドライト間隙に留まる様子となった。一方、溶湯流有りの場合、**Fig. 11** の左下より右上に向かって辺上で平行流を与え、計算領域内では上述のようにNavie-Stokes方程式により等軸晶デンドライト周囲の流速場を計算した。

Table 4 Thermo-physical data for Al-Mg alloys used in the phase field model.

Property	Value	Unit
Universal gas constant	8.318	J/K-mol
Melting point	933	K
Liquidus temperature	-	K
Solidus temperature	-	K
Undercooling	-	K
Equilibrium partition coefficient	0.45	-
Slope of liquidus line	567.5	K
Density	2300	kg/m ³
Heat conductivity	218	W/m-K
Heat capacitance per volume	2.63×10 ⁶	J/K-m ³
Latent heat per volume	9.1×10 ⁸	J/m ³
Dynamic viscosity	4.35×10 ⁷	m ² /s
Solute diffusivity (solid)	1.0×10 ⁻¹⁴	m ² /s
Solute diffusivity (liquid)	1.0×10 ⁻⁷	m ² /s
Molar volume	1.0×10 ⁻⁵	m ³ /mol
Kinetic coefficient	0.1	K-s/m
Interface energy	0.5	J/m ²
Anisotropy parameter	3.0×10 ⁻²	-
Time step	2.17×10 ⁻¹²	s
Mesh size	30×10 ⁹	m
System size	15×10 ⁶	m
Interface width	90×10 ⁹	m
Initial solid nucleus	135×10 ⁹	m

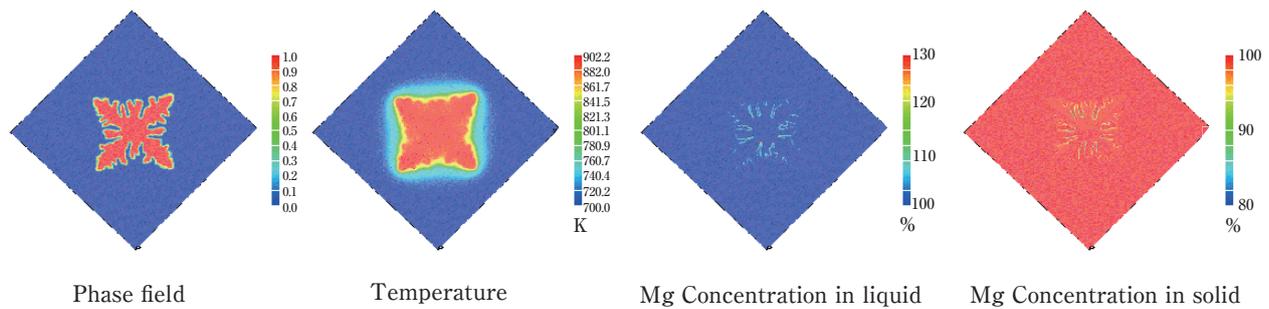


Fig. 10 Predicted figure of the dendrite growth, temperature and Mg concentration using the 2-dimensional phase field model without melt convection (after 10^8 seconds).

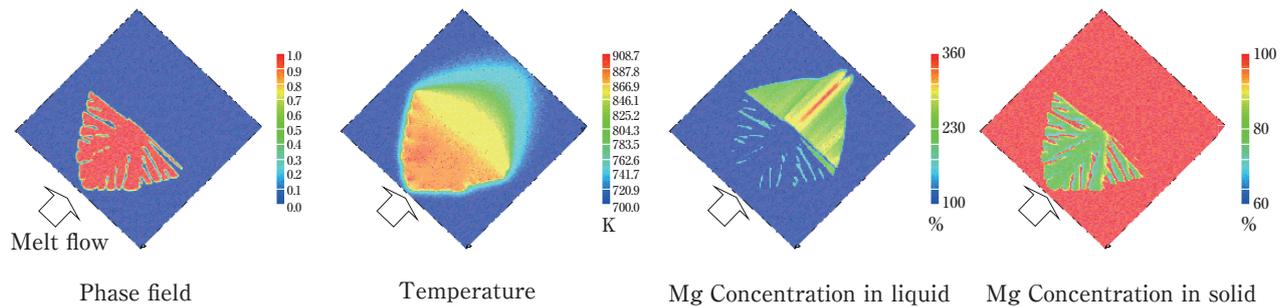


Fig. 11 Predicted figure of the dendrite growth, temperature and Mg concentration using the 2-dimensional phase field model with melt convection (after 10^8 seconds).

その結果、等軸晶デンドライトは上流方向に寄り集まって成長し、あたかも粒状晶のように形態変化した。これは溶湯流の影響で凝固潜熱および濃化液相溶質が下流に流されることにより、上流側の凝固が促進され、反対に下流側の凝固が抑制されたのが要因である。また、固相溶質濃度は溶湯流無しの場合よりも大きく低下しており、結晶粒内と粒界の溶質濃度コントラストが拡大するマイクロ偏析の特徴を暗示した。

今後の検討課題として、本PF法解析では一次デンドライトアームの成長速度に相当する大きい溶湯流速を Fig. 11 で与えており、Fig. 9 に示したサンプル溶湯流速に比べ非常に速く、計算条件として不自然さが残った。しかし、他の結晶核が隣接する場合には単独成長よりも凝固速度が遅くなる可能性があり、複数結晶核配置の条件下で凝固速度、温度勾配、液相溶質拡散係数および溶湯流速の大小関係を吟味しながら等軸晶デンドライトから粒状晶への形態変化を更に検討する必要がある。

6. 結 言

溶質スweep説に基づく溶質拡散モデルおよびPF法デンドライト成長モデルの解析より、大型DCスラブ

鋳塊で観察されたマクロ偏析の3つの特徴をおおよそ定量的に説明することができた。これらの結果よりマクロ偏析の発生メカニズムを推測すると以下のような描像が得られる。

- (1) マクロ偏析は、サンプル溶湯が固液共存域に浸透し、溶質分配で濃化あるいは希薄化した液相溶質がサンプル溶湯側に掃き出されることで発生する。
- (2) マクロ偏析が顕著な部位の鋳造マイクロ組織は、溶湯流の影響により等軸晶デンドライトから粒状晶に形態変化した。これにより溶湯流動抵抗が低下するためマクロ偏析がさらに助長される。

参考文献

- 1) M.C.Flemings: Solidification Processing, McGraw Hill, (1974), 244-260.
- 2) 大野篤美, 早田 博: 鉄と鋼, **6** (1969), 475-484.
- 3) 山田竜也, 石川宣仁, 久保貴司, 高橋功一: 軽金属学会第130回春期大会講演概要, (2016), 227-228.
- 4) Bruno Gariepy and Yves Caron: Light Metals, (1991), 961-971.
- 5) 石川宣仁, 山田竜也, 久保貴司, 高橋功一: 軽金属学会第130回春期大会講演概要, (2016), 229-230.
- 6) 神戸洋史, 錦織貞郎, 本間梅夫, 雄谷重夫: 鋳物, **59** (1987), 228-232.

- 7) 高橋忠義, 大笹憲一, 片山教幸: 鉄と鋼, **5** (1990), 728-734.
- 8) 仲山公規, 中岡威博, 坂本浩一, 石田 斉: R&D KOBE STEEL ENGINEER REPORTS, **51** (2001), 2-8.
- 9) 金子秀夫, 西沢泰二, 岡 暢: 日本金属学会, **29** (1965), 1032-1035.
- 10) Arnoldo Badillo and Christoph Beckermann: Acta Materialia, **54** (2006), 2015-2026.
- 11) 茂木徹一, 大野篤美: 軽金属, **31** (1981), 325-333.
- 12) 小山敏幸, 高木知弘: フェーズフィールド法入門, 編集 日本計算工学会, 丸善出版, (2013), 62-68.
- 13) M. Ohno: Int. J. Microgravity Sci. Appl. **30** (2013), 24-29
- 14) T. Takaki: ISIJ International, **54** (2014), 437-444
- 15) S. G. Kim, W. T. Kim and T. Suzuki: Phys. Rev. E, **60** (1999), 7186-7197
- 16) C. Beckermann, H. J. Diepers, I. Steinbach, A. Karma and X. Tong: Journal of Computational Physics **154** (1999), 468-496.



石川 宣仁 (Nobuhito Ishikawa)
(株)UACJ 技術開発研究所 第三研究部



山田 竜也 (Tatsuya Yamada)
(株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター



久保 貴司 (Takashi Kubo)
(株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター
博士(工学)



高橋 功一 (Koichi Takahashi)
(株)UACJ 技術開発研究所 第一研究部
博士(工学)