指向性凝固させたSn-20mass%Bi合金インゴット中 チャンネル偏析の3次元数値解析

澤田 朋樹¹⁾・及川 勝成^{2)*}・安斎 浩一²⁾

Three-dimensional Numerical Simulation of Channel Segregation in Directionally Solidified Sn-20 mass% Bi Ingot
Tomoki SAWADA, Katsunari OIKAWA and Koichi ANZAI

Synopsis : Channel segregation behavior of a lateral directional Sn-20mass%Bi ingots was examined by X-ray computing tomography (X-ray CT) and three-dimensional numerical analysis. The channel segregation with string shape from near the cold wall side was observed by the X-ray CT and those segregation patterns could be reproduced by the numerical analysis. Low concentration regions also appeared above the channel segregation in both X-ray CT images and numerical analysis results. These results suggest that the proposed numerical method is a reasonable model to simulate the channel segregation. Detailed investigation of the effects of convection on the generation of channel segregation showed that a solidification-accelerated region (SA-region) and solidification-retarded region (SR-region) were formed by the fluid flow. At the SA-region, solidification was accelerated by the inflow of lower Bi concentrated liquid. On the other hand, in the SR-region, solidification was retarded by the inflow of the liquid with high Bi concentration from the SA-region. It was found that the SA-region (called donor part) and SR-region (called acceptor part) group into pairs, and generate the channel segregation.

Key words : solidification; macrosegregation; simulation; CAE.

1. 緒言

チャンネル偏析は、大型鋳塊や指向性凝固鋳物に生じる紐状のマクロ偏析で、その形態や製造プロセスにより異なる用語が使われる。例えば、縦一方向凝固させた鋳物では、凝固方向に現れる浮上型のチャンネル偏析をフレッケル欠陥と呼ぶ。また、大型鋳塊では、沈降型のチャンネル偏析はアルファベットのVの形状にチャンネルが配列することからV偏析、浮上型はA偏析あるいは逆V偏析と呼ばれる。このようなチャンネル偏析部では、凝固組織が周囲と著しく異なり、機械的性質へ影響することから、生成機構の解明に多くの研究が行われてきた。例えば、モデル溶液や小型鋳塊によるチャンネル偏析の再現実験により支配因子を調べることが行われ、レイリー数¹⁻⁵⁾あるいは温度勾配と凝固速度⁶⁻⁸⁾の関連から偏析生成臨界条件が整理されている。

しかし、合金が凝固する際の溶質移動現象は複雑で、チャンネル偏析形成現象を実験だけで理解することは困難である。近年の数値解析手法の進展により、チャンネル偏析を再現するためのモデルがいくつか提案されている^{9,10)}。

著者らの研究グループでも、平衡状態図や熱力学量を計算で求めることができるCALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) 法¹¹⁾をマクロ偏析モデルに取入れた手法を提案し、Pb-Sn合金の縦一方向凝固鋳物¹²⁾、Sn-Bi合金の横一方向凝固鋳物¹³⁾の数値解析を行い、チャンネル偏析に対応する筋状の偏析パターンを再現することに成功している。しかし、これらの数値解析は2次元で行われており、奥行き無限の平板状である。数値解析によるチャンネル偏析が紐状になるかどうかは、3次元数値解析で検証する必要がある。

本研究では、Sn-20mass%Bi合金を横一方向凝固させた鋳物を実験で作製し、その鋳物に生じる沈降型のチャンネル偏析をX線CT (Computed Tomography) で観察した。また、チャンネル偏析モデルの3次元数値解析を行い、実験結果と比較を行うことで解析結果の妥当性を検証するとともに、チャンネル偏析の生成機構の検討を行った。

2. 実験方法

2・1 試料の作製

Sn-20mass%Bi合金をFig.1に示した金型を用いて溶解

平成24年5月25日受付 平成24年7月30日受理 (Received on May 25, 2012; Accepted on Jul. 30, 2012)

1) 東北大学大学院工学研究科 (現: (株) 日本製鋼所 室蘭研究所) (Graduate School of Engineering, Tohoku University, now Muroran Research Laboratory, Japan Steel Works, Ltd., Aoba-6-6-11-1008 Aramaki Aoba-ku Sendai 980-8579)

2) 東北大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Tohoku University)

* Corresponding author : E-mail : k-oikawa@material.tohoku.ac.jp

DOI : <http://dx.doi.org/10.2355/tetsutohagane.99.135>

後、水平方向に指向性凝固させて試料を作製した。使用した素材は、高純度のSn, Bi (99.9%) で、予め電気コンロで溶解・合金化後、金型へ鋳込んだ。Sn-Bi2元系状態図¹⁴⁾によればSn-20mass%Bi合金の液相線温度は約478K, 共晶温度は約414Kである。試料が充填された金型の純銅部に配置してあるヒーター1およびヒーター2を533Kまで昇温した後、10分保持し合金が溶解しているのを確認してヒーター1の電源を切り、冷却体を水冷して指向性凝固させた。冷却体の温度は、水量を調整し323K一定となるようにした。試料の作製は大気中で行った。試料作製の詳細は、前報に記述してある¹³⁾。

2・2 X線CTによる偏析観察

指向性凝固させたインゴットをX線CTで観察することにより、沈降型のチャンネル偏析を非破壊で3次元観察した。装置は日立製作所製HiXCT-6Mを用い、最大加速電圧6MeVで、インゴットの底から1.5mm間隔で69枚の2次元密度分布を測定し、専用のソフトウェアを使って3次元像を得た。

3. 数値解析手法

3・1 支配方程式

溶湯は非圧縮流体とし、固液共存領域内での流れはダルシー則に従うとした。熱溶質対流はブシネスク近似にて考慮している。また、液相溶質は固液分配と流動による輸送のみを考慮した。固相および液相内の拡散による輸送は無視した。本解析でを使用した支配方程式を以下に示す。

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \cdot \nabla u = -\frac{\nabla p}{\rho} - \frac{v}{K} u + v \nabla^2 u + \frac{\rho + \Delta \rho}{\rho} g \quad (1)$$

$$\nabla \cdot u = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (Tu) = -\frac{\nabla \cdot q}{\rho c} - \frac{\Delta H}{c} \frac{\partial f_s}{\partial t} \quad (3)$$

Fig. 1. Schematic illustrations of a permanent mould used for the lateral directional solidification.

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + \nabla \cdot (C_L u) = \frac{\partial f_s}{\partial t} \frac{(1-k) C_L}{1-f_s} \quad (4)$$

ここで、式(1)は流体の運動方程式、式(2)は連続の式、式(3)はエネルギーの式、式(4)は液相溶質の移流方程式である。 t は時間[s], u は流速ベクトル[m/s], ρ は密度[kg/m³], p は圧力[Pa], v は動粘性係数[m²/s], K は透過率[m²], $\Delta \rho$ は熱溶質濃度変化に伴う密度変化[kg/m³], g は重力ベクトル[m/s²], T は温度[K], c は比熱[J/(K·kg)], q は熱流速ベクトル[W/m²], ΔH は融解潜熱[J/kg], f_s は固相率[-], C_L は液相溶質濃度[-], k は固相/液相間の平衡分配係数[-]である。

3・2 解析手法

流動解析は、湯流れ解析で用いられるSOLA法により行った。固液共存領域の透過率 K は一般的に用いられるKozeny-Carmanモデル¹⁵⁾を用い、次式で表した。

$$K = K_0 \frac{(1-f_s)^3}{f_s^2} \quad (5)$$

ここで、 K_0 は透過率係数である。凝固解析は、温度回復法により行った。また、凝固途中の各グリッド内では、固相内無拡散、液相内均一組成を仮定した。計算手法の詳細は前報に記述した¹⁶⁾。

3・3 計算条件

実験条件を考慮し、計算形状および計算に用いたパラメータをFig.2のように設定した。境界条件は、低温壁のある左側側面を323 Kで一定とし、高温壁のある右側は553Kから2K/sで降温した。側面、上面、下面は断熱境界とした。流動限界固相率は、マクロ偏析の度合いに影響する。流動限界固相率が小さい場合は、マクロ偏析は弱まり、大きい場合はマクロ偏析が強まる傾向となる。流動限界固相率は、前報¹³⁾の2次元解析の時に最適化した0.85に設定した。計算で用いられる液相線温度 T_L の組成依存性、液相線組成 C_L および平衡分配係数 k の温度依存性は、Thermo-Calc¹⁷⁾のデータベースSSOL2を使って得られた計算結果を多項

Fig. 2. Geometry, dimension and parameters for the numerical analysis.

式展開した以下の関数を用いた。

$$T_L = 504.08 - 110.04 \cdot C_L - 90.03 \cdot C_L^2 \dots\dots\dots (6)$$

$$C_L = 1.3252 + 1.3302 \cdot 10^{-2} \cdot T - 2.1149 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \dots\dots\dots (7)$$

$$k = 4.4279 - 1.7045 \cdot 10^{-2} \cdot T + 1.7381 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \dots\dots\dots (8)$$

計算には、MacPro (CPU: Xeon 5472 3.0GHz) を用い、OpenMP により並列化し6スレッドで行った。完全に凝固するまで計算するには長時間の計算が必要となるため、凝固時間2000sで計算を打ち切っている。

4. 結果

4・1 計算結果

Fig.3は液相率が0.7以上の領域の時間変化を示している。背景を黒とし、グレーの部分は液相率が0.7以上、液相率が0.7以下は透明としている。Fig.3 (a) に示すように、低温壁のある左側から凝固が始まっている。また、Fig.3 (b) - (h) に示すように、時間の経過とともに凝固が進行し、紐状の高液相率領域が形成されている。この紐状の高液相率領域は、凝固前面に開口している。Fig.4はBi偏析比 (C_{Bi}/C_0 ; C_{Bi} は各グリッドのBi濃度, C_0 は初期組成) が1.0以上の領域の時間変化を示している。グレーの部分がBi偏析比1.0以上の部分である。紐状の高濃度領域が形成されており、それはFig.3の高液相率領域と一致している。従って、この

Fig. 3. Region of liquid fraction is higher than 0.7 at (a) 500 s, (b) 1000 s, (c) 1500 s, (d) 1600 s, (e) 1700 s, (f) 1800 s, (g) 1900 s and (h) 2000 s.

紐状の部分はBiが濃化することにより、融点が低下し、凝固が遅れている部分と考えられる。また、右側底部にBiが広く偏析している。これと対応して、Fig.3の凝固の進行は上部に比較して、底部では遅れており、凝固界面形状が湾曲している。これは、比重が重いBiが底部に濃化することにより、融点が低くなり凝固が遅れたと考えられる。同様な現象は、実験および2次元数値解析でも得られている¹³⁾。Fig.5にBi偏析比が1.5以上の部分の時間変化を示している。偏析比が1.0以上の場合と比較して、紐状の領域がより細くなり本数も少なくなっている。このように著しくBiが偏析した領域がチャンネル偏析に相当する部分と考えられ、偏析モデルの3次元数値解析によりチャンネル偏析が再現できていると考えられる。

Fig. 4. Region of Bi segregation ratio is higher than 1.0 at (a) 500 s, (b) 1000 s, (c) 1500 s, (d) 1600 s, (e) 1700 s, (f) 1800 s, (g) 1900 s and (h) 2000 s.

Fig. 5. Region of Bi segregation ratio is higher than 1.5 at (a) 1500 s, (b) 1600 s, (c) 1700 s, (d) 1800 s, (e) 1900 s and (f) 2000 s.

Fig.6は、時刻2000sにおける高さ50mmの断面のBi偏析比を濃淡と等濃度線で示している。紐状にみられた偏析部では、等濃度線は年輪ようになっており、円の内部がより高濃度となっている。また、注目すべき点としては、凝固進行側近傍に負偏析の部分が現れることである。Fig.7は時刻2000sにおける厚さ15mmの断面のBi偏析比を濃淡と等濃度線で示している。横断面の時と同様に紐状にみられる偏析部では、等濃度線は楕円状に年輪になっている。また、凝固進行側近傍上部に負偏析の部分が現れる。

チャンネル偏析部の形成過程を詳細に調べるために、高さ50mmの断面で1000sから2000sの各時刻のBi偏析比と固相率をFig.8に比較して示した。白い破線で囲まれた部分に注目して、偏析部の変化を追っている。まず、Fig.8 (a)

Fig. 6. Cross-section view of Bi segregation ratio at 50 mm in height at 2000 s. Solid lines show the contours of iso-Bi segregation ratio.

に示すように、凝固前面近傍に凝固遅れ部が現れる。ここでは、偏析度合いは、周囲と殆どかわらないため、固相率もわずかに少ない程度である。Fig.8 (b) -8 (f) では、時間が進行するとともに、凝固遅れ部は小さくなりながら、その中心部のBi濃度が増加する傾向が見られる。その際、凝固遅れ部の凝固進行側の隣接部において固相率が増加し、Biの負偏析部が現れる。他のチャンネル偏析部でも同様の現象がみられ、沈降型のチャンネル偏析の形成メカニズム

Fig. 7. Vertical-section view of Bi segregation ratio at 15 mm thickness at 2000 s. Solid lines show the contours of the iso-Bi segregation ratio.

Fig. 8. Transitions of cross-section views of Bi segregation ratio and solid fraction at 50 mm in height from 1000 s to 2000 s. Solid lines show the contours of the iso-Bi segregation ratio and iso-solid fraction.

を理解するうえで重要な現象と考えられる。

4・2 X線CT結果との比較

Fig.9 (a) は、X線CTイメージを示している。白く明るい部分が比重が高くBiが偏析している部分に相当する。冷却体がある左側上部からヒーター2のある右側底部にむけて紐状の偏析がみられ、Biが濃化した液相により形成されたチャンネル偏析部に相当すると考えられる。また、ヒーター2側底部にはBi偏析が広がっている。冷却体側およびヒーター2側の両端が白くなっているが、これは撮像時のハレーションによるものであり、装置的なエラーである。Fig.9 (b) は、Bi偏析比が1.25以上の部分を示しており、数値解析結果はX線CTの結果と良く似た傾向であり、本数値解析結果が、実験の現象を再現していると考えられる。Bi偏析を1.25とした理由は、数値解析では、時間的制約から凝固時間2000sで計算を打ち切っており、完全に凝固しておらず十分に偏析が進んでいないため、チャンネル偏析部が適切に可視化できる数値として選んでいる。

密度に換算された各画素の値から、各画素のBi濃度を混合則 ($\rho_{obs} = (1 - C_{Bi}) \rho_{Sn} + C_{Bi} \rho_{Sn}$) を用いて推算した。Fig.10にX線CTから得られた濃度分布図を幾つかの方向から示す。白い破線で示されたようにBi濃度が濃い白いチャンネル上部に、Bi濃度の薄い黒い部分が存在している。Fig.6, Fig.7で示された濃度分布の結果は、この実験結果と同じ傾向にあると言える。以上のように、実験結果と数値解析は同様な傾向を示すが、定量的に比較すると実験

Fig. 9. Comparison of (a) X-ray CT image and (b) Numerical result of region of Bi segregation ratio higher than 1.25.

Fig. 10. Bi segregation images by X-ray CT.

結果ではチャンネル偏析部のBi濃度が約40mass%, Bi偏析比にして約2.0で、Fig.9 (b) で設定した1.25と比べて高い値である。これは、数値解析を2000sで計算を打ち切っているためであり、凝固が進めば高Bi濃度の液相が流入することで偏析度合い強くなり、数値解析の結果も定量的に実験結果へ近づくと考えられる。

5. 考察

上述のように沈降型のチャンネル偏析部近傍に濃度の薄い負偏析部分が現れることが、実験的、数値解析的に明らかになった。この現象は、著者らが前報で報告した、浮上型のチャンネル偏析であるフレッケル欠陥形成機構の考察で得られた知見と酷似している¹²⁾。前報では、流れ場と溶質の輸送の関係がフレッケル欠陥の安定成長に重要で、凝固が加速することで濃化液相を供給する供与部とそれが集まり凝固が停滞する受容部が形成され、それが一対となることで安定して共存するメカニズムが働きフレッケル欠陥が成長することを示した。

沈降型のチャンネル偏析においても同様の現象が生じていると考えられる。Fig.11 (a) は、時刻1000sにおける高さ50mmの横断面のBi偏析比を濃淡で示している。また、四角で囲った部分を拡大して、Fig.11 (b) にBi偏析比と速度ベクトルを重ねて示している。チャンネル偏析濃化部に凝固進行側と厚さ方向から流入していることがわかる。また、Fig.12 (a) は時刻1500sにおける厚さ15mmの縦断面の偏析比を濃淡で示している。更に、四角で囲った部分を拡大して、Fig.12 (b) にBi偏析比と速度ベクトルを重ねて示している。チャンネル偏析濃化部上部からの流入が存在することがわかる。これらの結果にもとづき、沈降型チャンネル偏析の成長メカニズムをFig.13に模式的に示した。チャンネル偏析部の凝固進行側に濃化液相を供給する供与部があり、そこに比較的濃化していない液相が流入することで凝固が加速され負偏析部となる。供与部で濃化した液相が流れこみ、融点下がることで凝固が停滞した部分が

Fig. 11. Cross-section views of Bi segregation ratio and velocity field at 50 mm in height at 1000 s. (a) Overall view and (b) Enlarged view of the square. Arrows show the velocity vectors.

Fig. 12. Vertical-section views of Bi segregation ratio and velocity field at 15 mm thickness at 1500 s. (a) Overall view and (b) Enlarged view of the square. Arrows show the velocity vectors.

受容部でチャンネル偏析となる。受容部側面も供与部となり最終的にチャンネルは紐状になると考えられる。

以上のように、3次元数値解析することで、実験で観察されるような紐状のチャンネル偏析を再現することができた。2次元数値解析と比較すると生成するチャンネルの本数が多い傾向がみられるが、チャンネルが生成するメカニズムは同じであり、合金のチャンネル偏析形成傾向を議論するという観点では、コンピュータの計算時間を勘案すると2次元数値解析でも十分と考えられる。

6. 結論

Sn-20mass%Bi合金を横一方向で凝固させ、チャンネル偏析をX線CTで観察した。また、チャンネル偏析モデルの3次元数値解析を行い実験結果と比較することにより、以下の結論が得られた。

(1) 3次元数値解析において、大きな凝固遅れ部が除々に小さくなることで紐状チャンネル偏析になる様子が示された。

(2) X線CTによる観察結果と、数値解析結果において、チャンネル偏析の凝固進行側に低濃度領域が存在するという濃度パターンが一致した。

(3) 横一方向凝固における沈降型のチャンネル成長メカニズムは、フレッケル欠陥の場合と同様に濃化液相を供給する供与部と、濃化した液相がながれこみ凝固が停滞する受容部が対で存在するモデルが適用可能であることを示された。

Fig. 13. Schematic illustrations of donor-acceptor-couple which forms the channel segregations. Arrows show the flow pattern.

文 献

- 1) J.R.Sarazin and A.Hellawell: *Metall. Trans. A*, **19A** (1988), 1861.
- 2) M.I.Bergman, D.R.Feam, J.Bloxham and M.C.Shannon: *Metall. Mater. Trans. A*, **28A** (1997), 859.
- 3) P.Auburtin, T.Wang, S.L.Cockcroft and A.Mitchell: *Metall. Mater. Trans. B*, **31B** (2000), 801.
- 4) S.Tait and C.Jaupart: *J. Geophys. Res.*, **97** (1992), 6735.
- 5) M.G.Worster: *J. Fluid Mech.*, **237** (1992), 649.
- 6) S.M.Copley, A.F.Giamei, S.M.Johnson and M.F.Hombeck: *Metall. Trans.*, **1** (1970), 2193.
- 7) K.Suzuki and T.Miyamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 53.
- 8) T.M.Pollock and W.H.Murphy: *Metall. Mater. Trans. A*, **27A** (1996), 1081.
- 9) M.C.Schneider, J.P.Gu, C.Beckermann, W.J.Boettinger and U.R.Kattner: *Metall. Mater. Trans. A*, **28A** (1997), 1517.
- 10) S.D.Felicelli, D.R.Poirier and J.C.Heinrich: *Metall. Mater. Trans. B*, **29B** (1998), 847.
- 11) H.L.Lukas, S.G.Fries and B.Sundman: *Computational Thermodynamics*, Cambridge University Press, New York, (2007), 3.
- 12) T.Sawada, K.Oikawa, K.Anzai, F.Takahashi, K.Kajikawa and H.Yamada: *J. JFS*, **82** (2010), 142.
- 13) T.Sawada, K.Oikawa, K.Anzai, F.Takahashi, K.Kajikawa and H.Yamada: *J. JFS*, **81** (2009), 177.
- 14) H.Okamoto: *Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys*, ASM International, Materials Park (OH), (2000), 157.
- 15) P.C.Carman: *Flow of Gases Through Porous Media*, Butterworths Scientific, London, (1956), 10.
- 16) T.Sawada, K.Oikawa, K.Anzai, F.Takahashi, K.Kajikawa and H.Yamada: *J. JFS*, **81** (2009), 283.
- 17) B.Sundman, B.Jansson and J.O.Andersson: *CALPHAD*, **9** (1985), 153.