

環境調和型高品位材料作製のための凝固組織制御の高度化

研究代表者 北海道大学大学院工学研究院材料科学部門 教授 岩井一彦

1. 緒言

鑄造では、製品品質に影響を与える問題の一つとしてマクロ偏析の問題が挙げられる。マクロ偏析は製品の機械的性質、耐食性、表面処理性を低下させることや、鑄造後に加工する鑄塊の熱処理や加工性を低下させることが報告されている^{1,2)}。マクロ偏析を低減できれば、製品品質、信頼性の向上や成分元素の過剰添加を防止することが可能となる。

マクロ偏析はミクロ偏析によって生じた濃化溶液が一箇所に集まって、溶質成分が非常に濃い部分が残ることによって形成される。ミクロ偏析は熱力学的に決定される分配係数に従った固相と液相の溶質濃度の差によって形成されるため、固液界面が熱力学的な平衡を維持して凝固していく場合は、ミクロ偏析を避けることができない³⁾。

一般に鋼の連続鑄造では、マクロ偏析を抑制する方法として電磁攪拌や軽圧下といった方法が注目され、電磁攪拌や軽圧下によって生じる溶鋼流動がマクロ偏析に与える影響について多くの実験、研究が進められている^{4,5)}。これらの方法は凝固過程でマクロ流動を誘起することで均一凝固を促進し、偏析を低減させるというものである。しかし、ミクロ偏析によってトラップされたデンドライト樹間の濃化溶液を排出するためのミクロレベルの流動を誘起する良い手法は今までに提案されておらず、現在の鑄造ではミクロ偏析を低減できない。電磁攪拌や軽圧下によって取り除けなかった偏析は、後処理工程によって、改善され、製品として出荷されている。従って、連続鑄造時の偏析の改善ができれば、後処理工程の時間短縮につながる。

そこで、我々はミクロ流動を誘起するツールとして電磁振動利用を提案する。電磁振動は、溶融合金中に静磁場と交流電流を重畳印加することで生じるローレンツ力の振動のことである。電磁振動は通電域の溶湯に直接作用するため、ミクロ流動を誘起することが期待できる。このため、マクロ偏析を形成する要因であるミクロ偏析を低減するツールとして期待できる。

従来の研究⁶⁾は静磁場強度が 10T 程度という超伝導磁石が必要な強度での実験結果

であった。しかしながら、産業への応用を考えた場合、電磁石程度の磁場での偏析制御可能性を調査する必要がある。本研究では、電磁石で励起可能な強度の静磁場と交流電流との重畳印加により励起した電磁振動が、Sn-Pb合金のマイクロ偏析に与える影響を調査したので報告する。

2. 解析

2.1. 電磁振動による電磁気力の評価

導体を流れる交流電流は内部ではなく表面に集中する。半無限に広がった導体の場合、電流の実効値は表面から指数関数的に減衰し、表面の値の $1/e(=0.3679)$ となる距離のことを電磁浸透厚み、 δ と呼ぶ。

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{\pi\mu\sigma f}}$$

ここで、 μ : 透磁率、 σ : 電気伝導度、 f : 周波数である。

液体 Sn の電気伝導度である $2.1 \times 10^6 \text{S/m}^7$ 、真空の透磁率である $4\pi \times 10^{-7} \text{H/m}^8$ 、および今回の実験において交流電流の周波数として採用した 2kHz から、電磁浸透厚みを計算すると約 8mm となる。

今回の実験で用いた電極の幅、 w は 10mm 、挿入深さ、 h は 40mm である。従って、電流 I を通電したときには、電磁浸透厚みの分だけ電流が拡がって流れると考えられる。このときの電流密度、 J は次式で与えられる。

$$J = \frac{I}{(w + 2\delta)(h + \delta)}$$

試料内に生じる単位体積あたりの電磁気力は、次式で推定される。

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} \times \mathbf{B} = \frac{IB}{(w + 2\delta)(h + \delta)}$$

ここで、 B : 磁束密度である。

今回の電磁振動印加試料での磁束密度は 1T 、電流強度は 80A なので、生じた電磁気力は $F = 7.8 \times 10^4 \text{N/m}^3$ と計算される。

2.2. 磁場による流動抑制効果

非圧縮性粘性流体の運動はナビエーストークス方程式、連続の式で表される。

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right) = -\nabla p + \rho \nu \nabla^2 \mathbf{v} + \mathbf{F}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$$

ここで \mathbf{v} : 速度、 t : 時刻、 p : 圧力、 ρ : 密度、 ν : 動粘性係数、 \mathbf{F} : 外力、である。

磁場中を導電性物体が運動すると、その運動を妨げる向きに電磁気力が作用する。すなわち、対流は抑制されることとなり、力の向きと大きさは次式で与えられる。磁場強度が強いほど、流動抑制効果があることがわかる。

$$\mathbf{F} = \sigma(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \times \mathbf{B}$$

この電磁気力をナビエーストークス方程式の外力項としたとき、粘性項に対する外力項の比の平方根は、ハートマン数、 Ha と呼ばれ、次式で定義される。

$$Ha = BL \sqrt{\frac{\sigma}{\rho\nu}}$$

ここで、 \mathbf{B} : 代表的な磁場強度、 L : 代表長さ、である。

ハートマン数が 1 より大きいときには電磁気力項が、1 より小さいときには粘性項が、それぞれ支配的となる。この式から、同一磁場強度でも代表長さが小さければ粘性項に対する電磁気力項の相対的な大きさが小さくなり、磁場による対流抑制機能が弱くなることが理解される。液体 Sn の密度(7000kg/m^3)⁹⁾と粘性係数($1.91 \times 10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$)⁹⁾を用いてハートマン数が 1 となる代表長さを計算したところ $31\ \mu\text{m}$ となった。従って、マクロ的な対流の存在する凝固の初期では、磁場による対流抑制効果がみられる可能性があるものの、末期では粘性項が支配的となることが予測される。今回の実験においては、代表長さが数十 μm 程度までは電磁振動力と静磁場による流動抑制力とが釣り合うが、代表長さがそれ以下になると電磁振動力と粘性力とが釣り合うことが予測される。

2.3. 流動が磁場分布に与える効果

アンペールの法則、ファラデーの法則、磁場の連続の式、電束密度の連続の式、構成方程式、拡大されたオームの法則等により、電磁場の空間的な分布、時間変化が記述される。

$$\partial\mathbf{D}/\partial t + \mathbf{J} = \nabla \times \mathbf{H}$$

$$-\partial\mathbf{B}/\partial t = \nabla \times \mathbf{E}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_e$$

$$\mathbf{B} = \mu\mathbf{H}$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E}$$

$$\mathbf{J} = \sigma(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

ここで、 \mathbf{D} : 電束密度、 \mathbf{H} : 磁場、 \mathbf{E} : 電場、 ρ_e : 電荷密度、 μ : 透磁率、 ε : 誘電率、である。

電流の時間変化が周波数 f で正弦的に変化するとすれば、アンペールの法則における左辺第 1 項である変位電流 ($\partial\mathbf{D}/\partial t$) と第 2 項である伝導電流 (\mathbf{J}) との比、 R は次式で与えられる。

$$R = \frac{2\pi f \epsilon}{\sigma}$$

今回の実験条件で伝導電流に対する変位電流の比を計算すると約 5×10^{-14} となる。従って、今回の実験条件では伝導電流が主であり、変位電流を無視できることとなる。このときの、導体中での磁場分布は次式で与えられる。

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \frac{1}{\sigma \mu} \nabla^2 \mathbf{B} + \nabla \times (\mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$

これらの二つの式のうち、上の式に着目すると、右辺第 1 項である磁場の拡散、右辺第 2 項である速度 \mathbf{v} での磁場中での運動のふたつが、左辺が示している磁場の時間変化の原因であることを表している。すなわち、磁場中での流動は磁場分布に影響を与える可能性がある。右辺第 2 項の第 1 項に対する比は磁気レイノルズ数、 Re_m とよばれ、次式で定義される。

$$Re_m = \sigma \mu V L$$

ここで、 V : 代表速度、である。

磁気レイノルズ数が 1 より大きければ右辺第 2 項が大きく、1 より小さければ右辺第 1 項が大きい。液体 Sn の電気伝導度、真空の透磁率を用いて代表長さが 1mm のときの代表速度を計算すると、約 380m/s となる。今回の実験においてこのような高速流動は考えにくいことから、流動は磁場分布に影響を与えないことが推測される。すなわち、磁場強度 1T の静磁場として取り扱って良い。

3. 実験

3.1. 実験手順

試料組成は Sn-10mass%Pb 合金である。純 Sn(純度 99.9%)と純 Pb(純度 99.9%)のインゴットを所定量秤量、混合した後に融解したものを母合金として用いた。次に、実験手順について述べる。用いた実験装置の概略図は Fig.1 の通りである。温度 450°C の融解試料を長さ 40mm、幅 25mm、高さ 60mm のガラス容器に深さ 40mm まで充填した。そして、鉛直方向の磁場

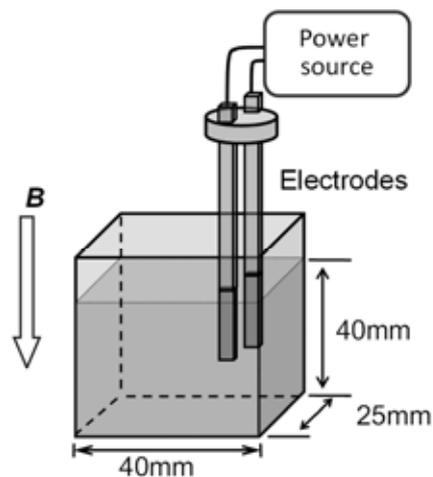


Fig.1 Schematic view of experimental apparatus

が発生可能な磁石内にガラス容器を設置した。試料の周囲にはヒーターなど、保温可能な装置は置かれていないので、試料は空冷状態で温度低下してゆく。その状態で、幅 10mm の銅板からなる一対の電極を試料の上部から挿入した。試料の温度が 250℃ に到達したら、交流電流印加と直流磁場印加を開始した。試料温度がさらに低下して、170℃ になった時点で、交流電流と直流磁場の両方の印加を終了した。Sn-Pb 合金状態図(Fig.2)に示す通り、本実験で用いた試料の液相線温度は 219℃、共晶温度は 183℃ なので、凝固の開始から終了までの全ての

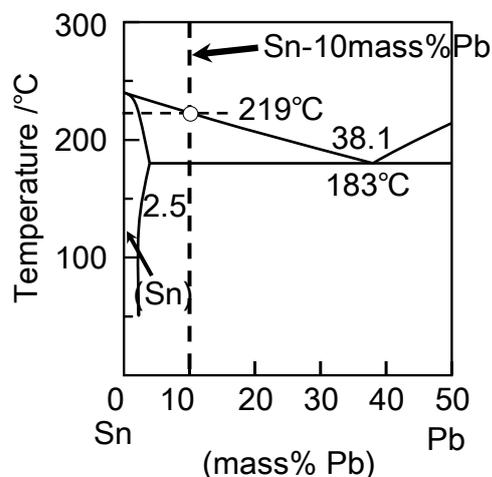


Fig.2 Phase diagram of Sn-Pb system

期間中で電磁振動が試料で生じていたこととなる。室温になった試料を、鉛直方向に平行な面で二つに切断して、そのうちの一方の切断面をバフ研磨した後に腐食した。腐食液は塩酸 (35% HCl) 33mL、6 水和塩化鉄 36g、イオン交換水 200mL を混合した溶液に 6 水和塩化鉄 36g を溶解させたものを用いた^{10, 11)}。その後、組織観察、組成分析を行った。試料としては、比較材としての電磁場無印加試料（無磁場、無電流）、および静磁場強度を 1 T、交流電流を 80A、2kHz とした電磁場印加試料の二つを作製した。

3.2. 実験結果

3.2.1. 凝固組織

凝固後の試料を研磨、切断後に観察した縦断面のマイクロ組織観察結果を Fig.3（電磁場無印加試料）、Fig.4（電磁場印加試料）に示す。電磁振動無印加試料は明瞭

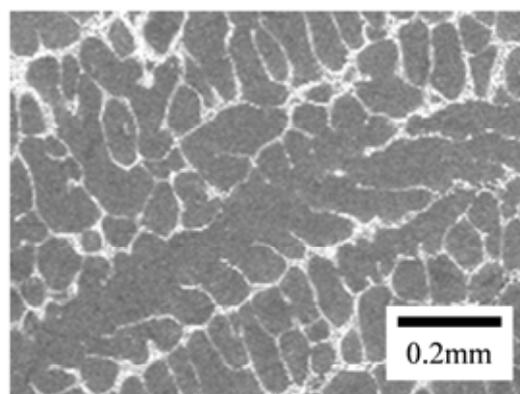


Fig.3 Microstructure of sample without EM vibration

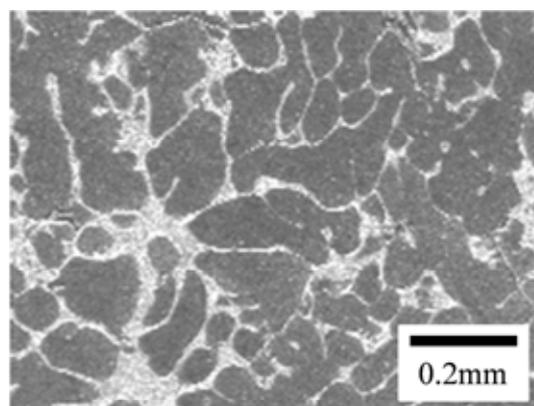


Fig.4 Microstructure of sample with EM vibration

なデンドライト組織となっていることがわかる。一方、電磁振動印加試料は、電磁振動無印加試料ほど明瞭にはデンドライトが発達していなかった。これは電磁振動によりデンドライトが溶断されたためであると推定される。

3.2.2. 濃度分布

Fig.2 に示した状態図からわかるとおり、凝固組織は初晶 α 相と共晶相から構成されている。それぞれの溶質濃度を調べるために、Pb の面分析を行った。解析範囲は Fig.3、Fig.4 に示した領域と同一領域である。電磁振動無印加試料の結果を Fig.5 に、電磁振動印加試料の結果を Fig.6 にそれぞれ示す。いずれの試料も Pb の多くはデンドライト樹間に存在している。デンドライト中に含まれている Pb はわずかであり、デンドライト中の Pb はスポットで観察されることから、 β 相として析出していると推定される。

次に、Fig.7 に模式的に示すとおり、デンドライト(初晶 α 相)、デンドライト樹間、局所的な最終凝固部の 3 箇所 Pb の面分析を行った。そこから得られた Pb 濃度を、Fig.5、Fig.6 の面分析から得られた Pb の平均組成で除し、相対的な濃度を求めた。母合金の Pb 濃度は 10% であるから、Pb 濃度が 10% の位置に於ける Pb の相対濃度は 1 となる。平衡状態に於ける共晶反応直前の α 相の Pb 濃度が、室温まで維持されるものなら

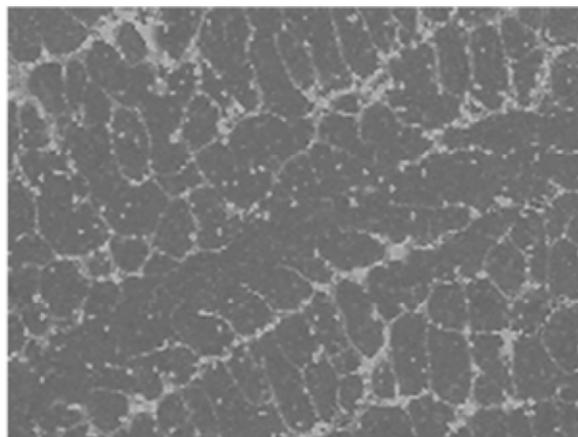


Fig.5 Pb distribution in sample without EM vibration

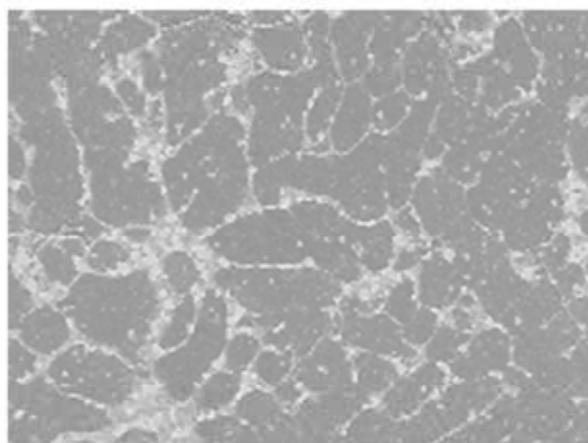


Fig.6 Pb distribution in sample with EM vibration

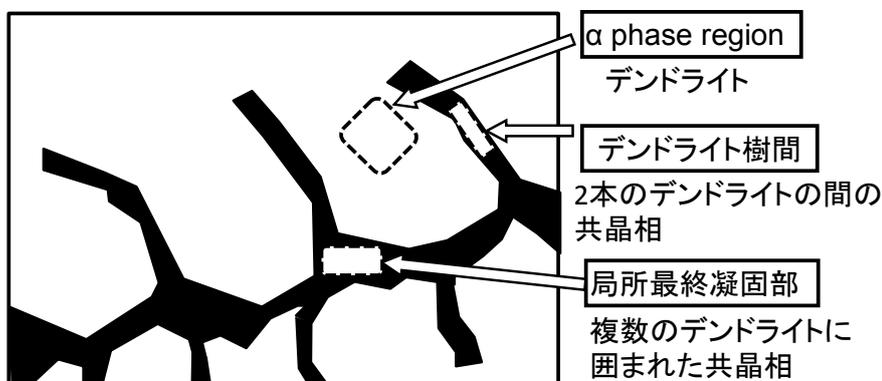


Fig.7 Schematic illustration of Pb concentration measuring areas

ば、Pbの相対濃度は0.25となる。なお、計測面はデンドライト(初晶 α 相)、デンドライト樹間、局所的な最終凝固部のいずれも3カ所である。結果をFig.8、Fig.9、Fig.10に示す。

デンドライト(初晶 α 相)におけるPbの相対濃度(Fig.8)は、ばらつきがあるものの電磁振動無印加試料の方が高い。従って、デンドライト成長時の固液界面に於ける液相側Pb濃度は、電磁振動印加試料の方が電磁振動無印加試料より低かったことが推測される。また、平衡凝固すればデンドライト(初晶 α 相)におけるPbの相対濃度は0.25となるが、電磁振動印加試料ではいずれの計測点でもこの値を下回っている。これらのことから、固液界面近傍での液相が攪拌されてPb濃化が抑制されたものと推測される。

次に、デンドライト樹間におけるPbの相対濃度をFig.9に示す。共晶反応直前の液相Pb濃度は平衡状態であれば38%なので、電磁振動無印加試料は初晶 α 相から排出されたPbがデンドライト樹間の共晶相へ濃化したことがわかる。一方、電磁振動印加試料におけるPbの相対濃度は電磁振動無印加試料より低い。Pbの相対濃度は約4であり、平衡凝固したときの値にほぼ等しいことと、Fig.8で示したとおりに初晶 α 相の凝固時にPbが液相へ排出されていることから、

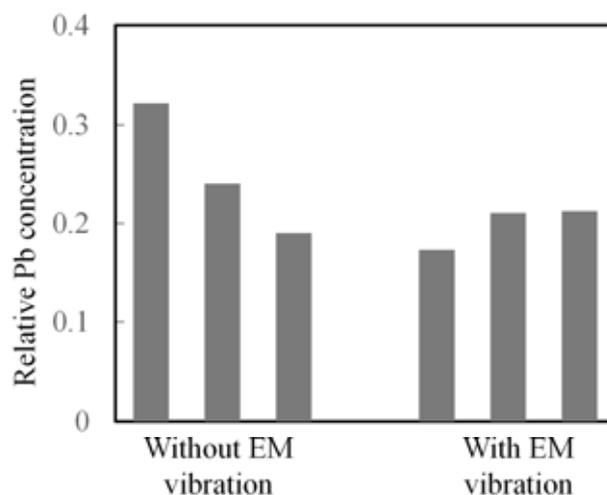


Fig.8 Relative Pb concentration in primary α phase

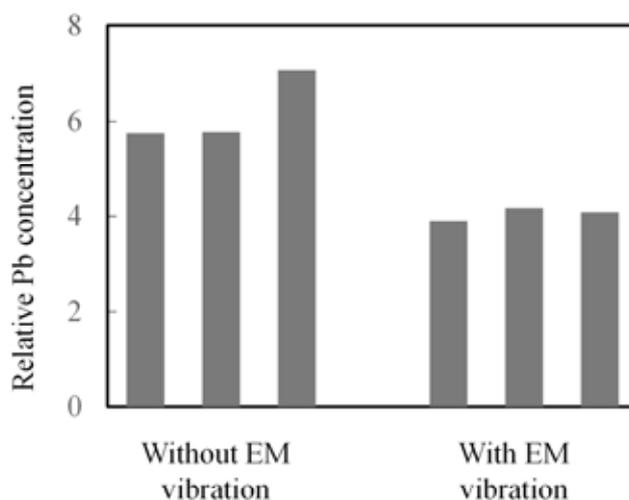


Fig.9 Relative Pb concentration in interdendritic area

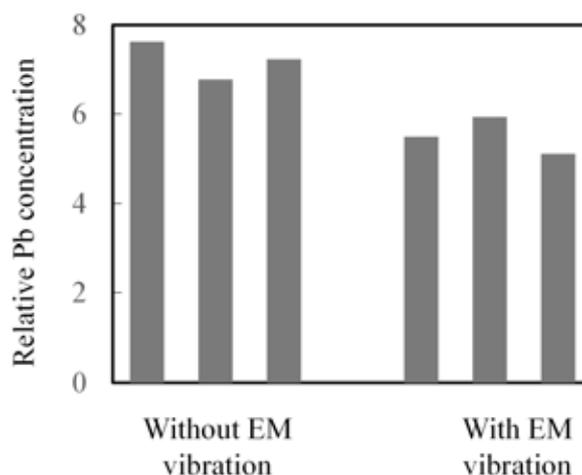


Fig.10 Relative Pb concentration in eutectic area

Pb の濃化は樹間に止まらないことが示唆される。これは、電磁振動印加試料は初晶が成長する際に液相が攪拌されて Pb 濃度が低下する、との上述の推定において、攪拌領域がデンドライト樹間に止まらないことを支持する結果である。

局所的な最終凝固部における Pb の相対濃度(Fig.10)は、電磁振動印加の有無にかかわらずデンドライト樹間における Pb の相対濃度よりも高くなっている。従って、両者とも初晶 α 相、デンドライト樹間から排出された Pb がこの箇所に濃化されたものと考えられる。

以上のことから、電磁振動印加によりマイクロ偏析を制御できる可能性を見いだした。

デンドライト(初晶 α 相)における Pb の相対濃度、デンドライト樹間における Pb の相対濃度と同様に、局所的な最終凝固部における Pb の相対濃度も電磁振動印加試料の方が低い。Fig.3、Fig.4 で初晶 α 相、デンドライト樹間共晶相、局所的な最終凝固部の共晶相の、それぞれの面積比特定は困難なので行ってはいないものの、電磁振動印加試料のほうが電磁振動無印加試料に比較して初晶 α 相からの Pb 排出量が多く、かつ共晶領域への濃化量が少なかったことが推測される。一方、電磁振動印加試料、電磁振動無印加試料のいずれも初期組成は同一である。故に、電磁振動印加試料では、今回の計測領域以外のどこかで Pb のマクロ偏析が形成された可能性がある。

4. まとめ

マイクロ偏析に及ぼす電磁振動印加の効果を明らかにするために、Sn-10mass%Pb 合金の凝固中に電磁振動を印加した。そして、濃度分布解析を行った。その結果、電磁振動印加によってミクروسケールでの Pb 分布が変化することを明らかにした。

5. 謝辞

本研究は（公財）JFE21 世紀財団 2011 年度技術助成により遂行されました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) W. Kurz and D. J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, (Trans Tech Publications, Switzerland-Germany-UK-USA, 1989) 4
- 2) 神尾彰彦、手塚裕康、高橋恒夫、アルミニウム合金のデンドライト凝固におけるマイクロ偏析、*軽金属* **31**(1981)110
- 3) 大笹憲一、合金鑄塊の凝固遷移層を基盤とした鑄造欠陥の生成機構に関する研究、HUSCAP、1989
- 4) H. Iwata, K. Yamada, T. Fujita and K. Hayashi : *Tetsu-to-Hagane*, **61**(1975) 2972-2981.
- 5) K. Miyazawa T. Matsumiya, T. Ohashi and H. Misumi : *Tetsu-to-Hagane*,

71(1985) 213.

- 6) 徳重諒一、岩井一彦、電磁振動印加した Sn-Pb 合金の溶質濃度の分布、CAMP-ISIJ **24**(2011) 171
- 7) 改訂第 4 版金属データブック、日本金属学会編(2004) 15
- 8) 電磁気学、朝倉書店(1965) 207
- 9) 改訂第 4 版金属データブック、日本金属学会編(2004) 16
- 10) S. Kawai, Q. Wang, K. Iwai and S. Asai : Mater. Trans. JIM, **42**(2001) 275.
- 11) M. Usui, S.Asai and K.Iwai : ISIJ Int., **48**(2003) 331.

記号表

B	: 磁束密度(T)
D	: 電束密度(Cm ⁻²)
E	: 電場(Vm ⁻¹)
f	: 周波数(Hz)
F	: 電磁気力(Nm ⁻³)
h	: 電極の浸漬深さ(m)
H	: 磁場(Am ⁻¹)
Ha	: ハートマン数(-)
I	: 電流(A)
L	: 代表長さ(m)
p	: 圧力(Pa)
Re _m	: 磁気レイノルズ数(-)
t	: 時刻(s)
v	: 流速(m/s)
V	: 代表速度(m/s)
w	: 電極の幅(m)
δ	: 電磁浸透厚み(m)
ε	: 誘電率(Fm ⁻¹)
μ	: 透磁率(Hm ⁻¹)
ν	: 動粘性係数(m ² s ⁻¹)
ρ	: 密度(kgm ⁻³)
ρ _e	: 電荷密度(Cm ⁻³)
σ	: 電気伝導度(Sm ⁻¹)