

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25年 4月30日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560191

研究課題名（和文） 能動的冷却面温度制御による凝固相内偏析構造設計に関する研究

研究課題名（英文） Active control of cooling temperature for designing solute segregation in the solidified layer

研究代表者 木村 繁男

(KIMURA SHIGEO)

金沢大学・環日本海域環境研究センター

研究者番号：70272953

## 研究成果の概要（和文）：

合金系融液からの固相の析出は、種々の材料の製造や開発研究に必要とされる基幹的な工業技術である。そのプロセスは一般に極めて複雑であるが、特に固相成長速度の違いにより実に多様な組織を持つ合金固相が出現することが知られている。本研究は伝熱工学的手法に基礎を置いたアプローチにより、冷却面温度を能動的に制御し、固液界面における固相の成長速度、固液界面前方融液中の溶質濃度分布を変化させ、意図するマイクロ・マクロ偏析組織の位置を自在に設計し発現させるための基礎技術確立を目的とするものである。本研究成果は新規な機能性複合材料開発のための革新的製造技術につながるものである。

## 研究成果の概要（英文）：

High temperature liquid alloy is the source of various kinds of metal material. The solute segregation and its morphology heavily depend on the solidification speeds, although the process is extremely complex. The aim of this research is to control the solute segregation and morphology in the resulting solid layer with modulating the temperature of the cooling surface, on which the solid layer forms. The research is focused on the design of the solute segregation position and the size of morphological structure in the solidified layer. In order to develop the necessary technologies, the present work bases its foot on the heat transfer and fluid mechanics of double diffusive convection system. The acquired knowledge will serve as fundamentals for developing new functional metal alloys.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：凝固、二重拡散、自然対流、伝熱工学、偏析

## 1. 研究開始当初の背景

凝固プロセスは広く自然界に存在する現象であり、新規な材料開発に見られるように工業的に様々な利用価値を有する重要な物理プロセスである。例えば、鋳造、機能性材料や半導体製造プロセスなどの素材産業においては凝固過程の制御が製品の品質・機能に大きな影響を及ぼすことが良く知られている。一方、自然界に目を向けると、永久凍土や極地における海水の成長・減退、寒冷地での湖沼の結氷と融解、惑星の地殻形成など地球環境や惑星科学分野でも重要な役割を担っている。このようにその物理プロセスについての定性的・定量的な理解は実に幅広い応用範囲を有している。特に材料開発に限定すると、一方向の柱状結晶からなる組織が求められる磁性材料、力学的強度の弱い生地の中に、力学的強度の強い第2相を棒状に晶出させ、これを強化相とする金属基複合材料などが考えられる。例えば、Ni-W系、Ni-Ni<sub>3</sub>Al、Al-Al<sub>3</sub>Niなどがこれに相当し、超耐熱金属材料の一つとして注目されている(例えば、中江秀雄著「凝固工学」アグネ、1992)。

そのほか、傾斜機能を有する材料においては、第1相の生地の中に第2相を形成する溶質を連続的に傾斜分布させる必要がある。凝固速度を制御する方法としては、Pfann(*Zone Melting*, John Wiley and Sons (1958))により開発された帯域融解法(*Zone Melting*)が良く知られている。しかしこの方法は小規模な研究開発段階の固相制御には応用できても板材やバルク材などの製造には適用できない。そのため冷却基盤上に形成させる凝固層のマイクロ及びマクロな偏析組織、共晶組織の制御方法が強く望まれている。したがって冷却面温度を能動的に制御することにより、凝固層の組織構造を自在に設計できる技術が開発されれば、新素材や機能性材料の開発とその製造技術に多大な貢献をなすことができる。

本申請者はこれまで矩形空間内での上方冷却、側方冷却による単一成分、2成分系水溶液からの固相生成の非定常過程について実験的、理論的研究を行ってきた。その中で、冷却面の温度を変化させたときの固液界面の非定常な応答について一次

元近似モデル、および2次元数値モデルの提案を行ってきた(例えば、Kimura, S. and Vynnycky, M., *Time History of Ice-Layer Formation at the Cooled Top Boundary and its Dynamic Response, Moving Boundaries*, Vol.5, ed. Brebbia, C.A., pp.47-56(1999), またはKimura, S., *Dynamic solidification in a water-saturated porous medium cooled from above, Transport Phenomena in Porous Media III*, edited by Ingham and Pop, Pergamon Press, pp.399-417(2005))。これまでの研究成果に基づき、一方向凝固における冷却面温度の能動的かつ非定常な調節により、固液界面の凝固速度と溶質濃度分布の拡散制御(これは固相成長速度を抑制したり、自然対流を利用することにより、固液界面前方融液中の溶質拡散に必要な時間を与えれば原理的に可能である)が可能であることを示せば、新規な複合材料開発とその製造技術のための強力な手法を確立することになる。

## 2. 研究の目的

本研究では、冷却面温度を能動的に変化させることにより、固液界面の成長速度を制御することに主眼を置く。それは融液から生成される固相組織の様々な変様が、まさにこの固相の成長速度に支配されると言っても過言ではないからである(例えば Kurz and Fisher, *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications(1992); Peppin, S.S.L., et al., *Steady-state solidification of aqueous ammonium chloride, J. Fluid Mech.*, Vol.599, pp.465-476(2008))。この研究の最終目標は、本申請者がこれまで研究してきた非定常凝固についての一次元モデルを活用し、固液界面前方の溶質濃度拡散と必要とされる固相成長速度を得るための冷却面温度の非定常な設定値をあらかじめ他の方法で予測し、それに従って冷却面温度を変化させ、所定位置での固相成長速度、および組織構造が得られることを実験的に検証することである。そのため取り扱いが容易で、固相組織や溶質濃度分布の光学的計測が可能な共晶合金系水溶液あるいはサクシノニトリルアセトン系の有機系融液を用いた実験を行う。それらの実験の結果から、計算で予測された位置に所定の幅で偏析構造を析出させることが可能であることを実証する。

### 3. 研究の方法

本研究では冷却面温度を時間的に変化させ、合金系融液から生成される固相中の偏析組織（溶質濃度が非常に高い、固相成長方向に対して垂直な向きを持つ薄い帯状の領域）の析出位置、析出幅を任意に制御するための基礎技術の確立を目指した。冷却面温度変化の影響が固液界面に現れるまでには時間遅れが発生するため、冷却面温度をどのように制御するかについてあらかじめ一次元数値モデルの援用により予測する必要がある。この数値計算結果に従って冷却面温度を制御し、取り扱いが容易で光学的観察が可能な合金系水溶液（硝酸ナトリウム水溶液）を凝固セル内で非定常凝固させる。このとき凝固層内に形成される偏析組織が設計通りの位置と厚さで析出することを確認し、冷却面温度制御による固相組織の設計という手法が実現可能であることを実証する。

研究は次の三つのフェーズからなる。①単成分融液を用いた凝固速度の制御：一次元数値モデルで予測した通りに凝固速度制御が行えることを確認する。②合金系溶液の凝固実験により、必要な厚さまで平滑な固液界面を維持し、その後セル状組織に遷移させる：冷却面温度調節を一次元数値モデルで計算し、予測した位置でセル状組織に遷移させることが出来るかを検証する。③帯状の溶質偏析を発現：同様な方法で冷却面温度（すなわち凝固速度）を時間的に変化させ、計算どおりの幅の帯状偏析組織が得られるかを検証する。

（1）モデル実験（実験装置の製作と計測手法の確立）

初年度は、実験装置の製作と計測手法の確立を行った。実験装置の凝固セルは光学的観察に便利のように、アクリルを用いて製作した（例えば、篠嶋・市村、日本金属学会誌、第69巻、第7号、pp. 555-559 (2005)）。周囲からの断熱を徹底させるため二重壁構造とした。冷却面温度と冷却面から距離のある固液界面位置での温度の制御には、温度調節がしやすかつ比較的大きな容量を有する温調付きの冷凍ユニットを用いた。デジタルカメラにより固相の成長速度の観察と計測を行った。初年度は単成分融液からの凝固層の析出実験を行い、冷却面温度を制御することにより凝固を一定速度で進行させることが出来るかを検証した。

（2）冷却面温度変化が凝固速度に与える影響を計算する一次元モデルの構築  
固相及び液相内での温度分布と濃度分布が一次元的であると近似して定式化した。さら

に固液界面は平衡凝固を行うと仮定し、熱拡散の式と固液界面での熱平衡式を同時に解くことにより、固相成長速度が一定となる冷却面温度の履歴を計算により予測した。なお、移動境界面の扱いについては境界固定法を用いた。

残りの二つの課題についてモデル実験、および一次元モデルによる冷却温度予測についての確認を行った。②平滑界面からセル状組織への遷移を制御し、冷却面温度制御による合金系融液の凝固速度を変化させ、所定の位置でセル状固相組織が発現することを実験により検証する。③帯状偏析の晶出制御に関して、偏析帯の位置と厚さを晶出するための冷却面温度履歴を一次元数値モデルにより計算する。この数値計算結果に従って冷却面温度を非定常で変動させ、凝固速度を間欠的に変化させることにより、固相中の溶質濃度が非常に高くなるバンド状偏析帯が意図したように晶出することを実験的に検証することを試みた。

### 4. 研究成果

合金系融液からの固相の析出は、種々の材料の製造や開発研究に必要とされる基幹的な工業技術である。そのプロセスは一般に極めて複雑であるが、特に固相成長速度の違いにより実に多様な組織を持つ合金固相が出現することが知られている。本研究は伝熱工学的手法に基礎を置いたアプローチにより、冷却面温度を能動的に制御し、固液界面における固相の成長速度、固液界面前方融液中の溶質濃度分布を変化させ、意図するマイクロ・マクロ偏析組織の位置を自在に設計し発現させるための基礎技術確立を目的とするものである。本研究成果は新規な機能性複合材料開発のための革新的製造技術につながるものである。

したがって、本研究は次の三つのフェーズからなる。①単成分融液を用いた凝固速度の制御：一次元数値モデルで予測した通りに凝固速度制御が行えることを確認する。②合金系溶液の凝固実験により、冷却面温度を変化させることにより、凝固速度を制御することが出来るかを検証する。③固相内に溶質濃度の勾配や偏析を発現することができるかを検証する。しかし、③に関しては生成される固相が白濁していることから純粋の氷層でないことは確認できた。しかし、その定量的評価を行うまでには至らなかった。それは氷層が常温では融解してしまい、その観察、測定が困難であったためである。

（1）モデル実験（実験装置の製作と計測手

法の確立)

実験装置の製作と計測手法の確立を行い、ビデオおよび写真撮影により固相の成長速度と組織構造の観察や計測が行えることを確認した。また、2成分系合金溶液からの凝固層の析出実験を行い、冷却面温度を制御することにより固相成長速度を制御できることを確認した。

(2) 冷却面温度変化が凝固速度に与える影響に関する数値モデル構築

境界固定法を用いた、凝固過程をシミュレーションする一次元および二次元の数値コードを開発した。特に、一次元モデルの構築に於いて、固液界面近傍の融液側溶質濃度、および対流する融液からの対流熱伝達に関する情報が不可欠である。このため、矩形空間内での二重拡散対流をシミュレーションする2次元の数値コードを開発した。

図1は凝固プロセスを鉛直方向の一次元現象と見たときの水平方向に平均化された温度分布を示している。これは一次元数値モデルを構築する基礎となるものである。

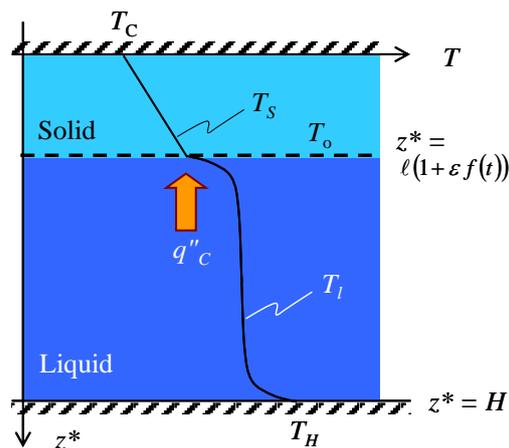


図1. 凝固セル内の鉛直方向温度分布

図2は2次元数値解析の一例で、加熱面に温度変動を与えたときの固液界面における対流熱流束の変動を示したものである。温度変動と固液界面熱流束の間に位相のずれがあることがわかる。

図3はこのときの流れ場と温度を示したものである。上部には氷層が形成され、対流の影響で固液界面がわずかに湾曲している様子が見て取れる。また、固液界面から冷却された融液の下向きブルームが形成される。逆に、下方の加熱面上に於いては上向きの上昇ブルームが形成されている。これらのブルームは反時計回りの大きな対流の渦にのみこまれて消失する様子が克明にうかがえる。

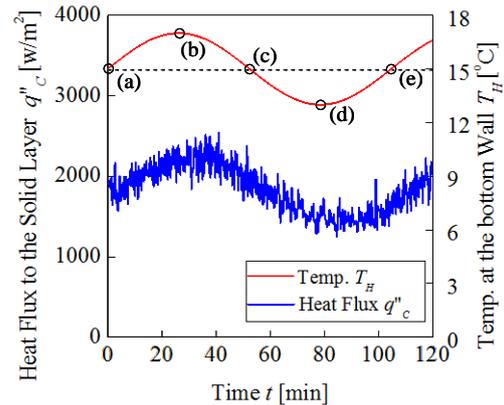


図2. 固液界面の熱流束の時間的変動

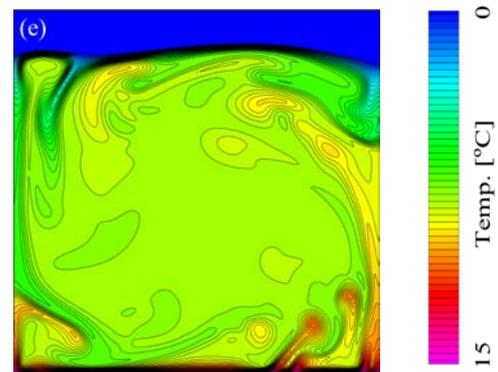


図3. 凝固セル内の温度場と対流の様子

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4件)

- ① 上田将誉, 木村繁男, 木綿隆弘, 小松信義, 固相成長初期段階における固液界面近傍での二重拡散対流, 日本機械学会論文集 (B編), Vol. 78, pp. 1609-1619, 2012. (査読有)
- ② 山本洋民, 木村繁男, 木綿隆弘, 小松信義, 鉛直管路内の層流片側冷却における非定常凝固特性 (第2報: 流速変動に対する固層応答時間), 日本機械学会論文集 (B編), Vol. 78, pp. 1397-1408, 2012. (査読有)
- ③ S.Kimura, M.Ueda and K.Kamen, Time-Dependent solidification in a square cavity with a temperature-modulated liquid layer cooled from above, *S, Information Tech. and Control*, Vol.9, pp.16-22, 2011. (査読有)

④ Kimura, S., Kamen, K., e-Learning of Phase Change Processes, *Information Tech. and Control*, Vol.8, pp.12-18, 2010.(査読有)

[学会発表] (計 8件)

①宮川広康, 木村繁男, 木綿隆弘, 小松信義, 垂直円筒周りの非定常凝固における二重拡散対流場に関する研究, 2013年03月09日～2013年03月09日, 福井大学(福井市)

②宮川広康, 木村繁男, 木綿隆弘, 小松信義, マグマ溜り内を模擬し対流場における垂直円筒周りの凝固に関する研究, 日本地熱学会平成24年学術講演会, 2012年10月25日～2012年10月25日, 湯沢市(秋田県)

③S. Kimura, H. Yamamoto, K. Kamen, Periodic solidification in a rectangular duct due to velocity modulation; one-dimensional analysis, *Int. Conf. Automatics and Informatics*, Sofia, Bulgaria, pp.1-5(CD-ROM)(2012.10)

④宮川広康, 木村繁男, 木綿隆弘, 小松信義, 二重拡散対流場中における垂直円筒周りの凝固過程に関する研究, 日本機械学会2012年度年次大会, 2012年09月09日～09月12日, 金沢大学(金沢市)

⑤上田将誉, 木村繁男, 木綿隆弘, 小松信義, 固液界面成長下における二重拡散対流, 日本機械学会北陸信越支部第49期総会, 2012.3.10, 金沢工業大学、石川県野ノ市市

⑥上田将誉, 木村繁男, 木綿隆弘, 小松信義, 2重拡散対流が固液界面成長に及ぼす影響, 数値流体力学シンポジウム, 2011.12.20, 大阪大学コンベンションセンター、大阪府吹田市

⑦Ueda, M., Kimura, S., Kiwata, T., Komatsu, N., Control of Solid-Liquid Interface Growth during Unidirectional Solidification in Natural Convection, *The 21st International Symposium on Transport Phenomena*, 2010.11.4, Kaohsiung City, Taiwan

⑧上田将誉, 木村繁男, 木綿隆弘, 小松信義, 一方向凝固における固液界面成長の制御に関する研究, 日本冷凍空調学会2010年度年次大会, 2010.9.16, 金沢大学角間キャンパス

[その他]

ホームページ等

<http://www.ms.t.kanazawa-u.ac.jp/~fluid>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 繁男 (KIMURA SHIGEO)

金沢大学・環日本海域環境研究センター・教授

研究者番号：70272953

(2) 研究分担者

木綿 隆弘 (KIWATA TAKAHIRO)

金沢大学・機械工学系・教授

研究者番号：40225107

小松 信義 (KOMATSU NOBUYOSHI)

金沢大学・機械工学系・助教

研究者番号：20436827