

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289266

研究課題名(和文)多成分系拡散のタイライン・シフト現象に立脚する凝固ミクロ偏析の新規制御法

研究課題名(英文)A controlling method of microsegregation based on tie-line shift phenomenon during solidification in multi-component alloys

研究代表者

大野 宗一 (Ohno, Munekazu)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30431331

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：鑄造材の内部では、構成元素の濃度がマイクロメートルのスケールで不均一に分布しており、これをミクロ偏析と呼ぶ。鑄片・鑄塊の高品質化のためにこの偏析を高精度に制御することが望まれている。本研究では現在までに注意を払われてこなかった多成分系拡散のタイライン・シフト現象とミクロ偏析の関係を解明し、この現象を利用した新しい偏析制御技術の発展につながる知見を得た。特に、拡散の遅い原子の偏析は、タイライン・シフトを活用することで低減できることが示された点が重要と考えられる。

研究成果の概要(英文)：In cast materials, non-uniform distribution of the elements exists on a micro-meter scale, which is called the microsegregation. The microsegregation needs to be precisely controlled for production of cast materials with high quality. In this study, effects of tie-line shift phenomenon involved in multi-component diffusion on the microsegregation were investigated in detail. It was found that the microsegregation of the slow diffusing element can be reduced by utilizing the tie-line shift.

研究分野：計算材料科学

キーワード：ミクロ偏析 フェーズフィールド法 分子動力学法 凝固工学 デンドライト 組織形成

1. 研究開始当初の背景

多くの実用合金材料は凝固プロセスを経て製造されている。凝固後、材料の内部では、構成元素の濃度が、数 μm ～数百 μm のスケール、つまりデンドライト組織のスケールで、不均一に分布している。これをマイクロ偏析と呼ぶ。マイクロ偏析の程度は、材料の強度や耐食性に直接影響を及ぼすため、その制御が求められてきたが、現在においても偏析を自由に制御できるわけではない。特に、既存のマイクロ偏析制御・予測の試みにおいては、非平衡過程に関わる諸因子・現象が十分に考慮されていない場合が多々ある。

ここで、実用合金の凝固には多成分系の溶質拡散が伴うが、多成分系拡散にはタイライン・シフトという現象が生じる。図1に、その現象を説明した模式図を示す。液相中の拡散係数が溶質元素の種類によって大きく異なる場合、タイラインが平衡の関係からシフトし、slow diffuserの濃度が固相中で平均濃度に近づく。極端な場合には、slow diffuserの濃度は固相中で平均濃度と等しくなる。このような現象は、古くから鋼の固相変態を対象として精力的に研究されてきたが、合金凝固において詳細に解析されたことがなく、特にマイクロ偏析制御のために積極的に利用しようという試みは未だ存在しない。

2. 研究の目的

本研究は、多成分系拡散におけるタイライン・シフト現象がマイクロ偏析に及ぼす影響を系統的に明らかにし、タイライン・シフトを利用した新しい偏析制御技術の発展につながる知見を得ることを目的とした。このために、構造用材料をターゲットとして、原子・組織シミュレーションを用いた凝固組織形成中のタイライン・シフトとマイクロ偏析挙動の解明と、鑄造実験によるマイクロ偏析挙動の解析に取り組んだ。

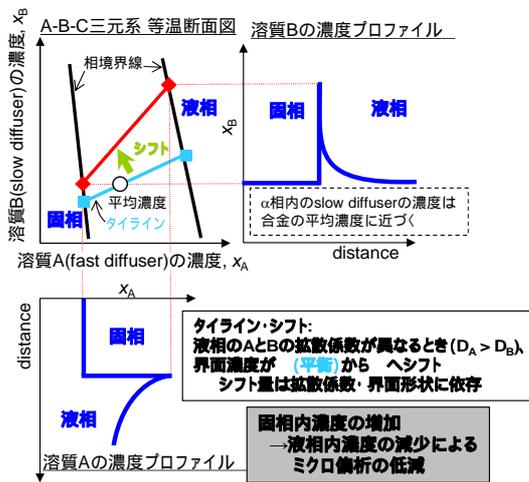


図1 等温断面図と凝固における濃度プロファイル及びタイライン・シフト現象

3. 研究の方法

本研究では、マイクロ偏析の制御法を発展させるために、(1)原子・組織レベルのシミュレーションを用いたタイライン・シフトがマイクロ偏析に及ぼす影響の解析と(2)凝固実験によるマイクロ偏析挙動の解析を実施した。課題(1)は、(1-a)分子動力学法(以下、MD)による高温物性値の算出、(1-b)定量的フェーズフィールド法の構築、(1-c)定量的フェーズフィールド法と1D拡散シミュレーション解析を利用したタイライン・シフトとマイクロ偏析挙動の解析に分類される。本研究における最重要項目は(1-c)である。(1-a)と(1-b)に平行して、対象可能な合金に対して(1-c)の調査を進めつつ、前者二つの項目の結果と組み合わせた高精度解析と課題(2)の実験に取り組んだ。

4. 研究成果

(1) MDによる高温物性値の算出

マイクロ偏析予測のためには、組織形成過程を適切に記述する必要がある。本研究では、凝固組織の形成過程を高精度に予測可能な定量的フェーズフィールド法を開発し、その手法を活用した。ただし、このシミュレーションを実行するためには、固液界面エネルギーや動力学係数といった固液界面物性値が入力値として必要である。しかし、これらの物性値は高精度に測定することが一般的に困難である。本研究では、固液界面物性の中でも特に実測が困難な動力学係数の算出を試みた。これは、固液界面の移動度に相当する物性値である。後述するように、本研究では主に鉄基合金のタイライン・シフトを調査したため、本物性値の算出は純鉄を対象に行った。GPU並列計算による高速化を達成し、百万原子規模のMDシミュレーションを実施することで、凝固における固相の成長形態を直接解析し、動力学係数を算出するという新しい方法を発展させた。その結果、結晶方位依存性を含めて、動力学係数の算出に成功した(5. 雑誌論文)。

(2) 定量的フェーズフィールド法の構築

フェーズフィールド法は組織形成をシミュレートする強力な手法として発展してきたが、従来型の手法は、計算結果が計算格子点間隔(界面幅)に依存するという致命的な欠点を有する。そのため、この欠点を解消した手法が定量的フェーズフィールド法として提案されている。ただし、初期に開発された定量的手法は固相内拡散を無視した系のみ適用可能であり、この手法をそのままマイクロ偏析の解析に適用することはできない。近年、研究代表者らは、固相内拡散を考慮した定量的手法の開発に成功した[1]。したがって、その手法を本研究に応用することをまずは考えた。ただし、その手法においては、界面近傍の固相内濃度プロファイルに関して、

等温凝固や一方向凝固において良く成立する条件を課しており、その条件を課した本手法が連続冷却中のミクロ偏析形成過程に対しても適用可能であるのか不明であった。そこで、本研究では、定量的フェーズフィールド法の導出過程を一から見直し、自由エネルギーの変分原理に基づく新しい導出方法を発展させた。そして、上記の条件を課さない厳密な定量的手法の構築に成功した(5. 雑誌論文)。この新しい手法では、固液界面移動の自由境界問題を仮定なしで厳密に解くことが可能であり、従来手法に比べて高精度であることが理論上保証されている。ただし、拡散係数を界面内部でテンソルとして与える必要があるなど、従来手法に比べて計算コストがやや高くなる。一方、新しい手法を構築したことによって、ミクロ偏析予測に関する従来手法の精度検証が可能になった。そこで、その精度検証を行ったところ、従来手法[1]によってミクロ偏析が高精度に予測可能であることが示された。したがって、本研究では、低計算コストの従来手法を主として解析に用いた。

(3) タイライン・シフトがミクロ偏析に及ぼす影響の系統的調査(モデル合金系)

まず、三元系モデル合金を対象に、タイライン・シフトがミクロ偏析にどのような影響を及ぼすのかを系統的に調査した(5. 雑誌論文)。溶質原子をA原子、B原子と表し、それぞれの液相内拡散係数を $D_{L,A}$ 、 $D_{L,B}$ 、そして、その拡散係数の比を $q_L = D_{L,B}/D_{L,A}$ と表記する。さらに固相内拡散係数の比を、 $q_S = D_{S,B}/D_{S,A}$ とし、 q_L 、 q_S 、そして冷却速度を系統的に変化させて解析を実施した。なお、A原子とB原子の液相線勾配並びに分配係数を等しくおくことで、凝固の駆動力や相平衡に関する両原子の寄与を等しくし、拡散の違いによる効果のみを考慮した。なお、本議論において濃度を表すときには、合金の平均濃度で無次元化して表すことにする。

図2に示したのは、偏析比の冷却速度依存性である。ここで、偏析比は凝固終了直後の最大濃度と最小濃度の比と定義した。なお、これはシステム・サイズ $25\mu\text{m}$ の一次元計算

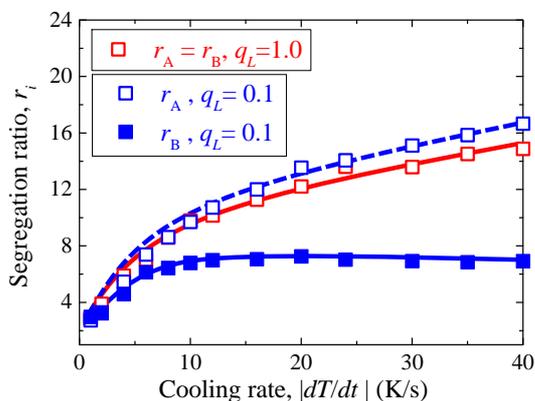


図2 偏析比の冷却速度依存性(一次元)

の結果であり、 $q_S=1.0$ としている。 $q_L=1.0$ の場合、つまりタイライン・シフトが生じない場合は、A原子とB原子の偏析比は同じ値をとり、それぞれ冷却速度に対して単調に増加している。これは冷却速度が速くなると、固相内拡散が十分に生じないためである。一方、 $q_L=0.1$ の場合、fast diffuserのA原子の偏析比は冷却速度と共に単調に増加するものの、slow diffuserであるB原子の偏析比は、10K/s程度から一定値を取り、A原子よりも低い。これはタイライン・シフトに起因する。図1の模式図に示したように、fast diffuserに比べてslow diffuserは溶質拡散層が発達しやすく、固液界面における液相濃度が高くなる。その結果、固相中のslow diffuserの濃度が高くなるため、凝固末期において液相中に濃化するslow diffuserの濃度が低くなる。従って、最終凝固部における濃度が低下するため、偏析が低減されることになる。これがミクロ偏析に及ぼすタイライン・シフトの効果である。図2から、タイライン・シフトが生じることでslow diffuserの偏析は低減し、その程度(タイライン・シフトが無い場合との差)は冷却速度の増加と共に著しくなることが明らかになった。さらに、Clyne-Kurzモデルに代表される液相内の濃度分布を均一と仮定した従来型のモデルでは、slow diffuserの偏析が過剰評価されていることも示された。

また、 q_L の変化は、組織にも影響を及ぼし、その組織変化に応じて、ミクロ偏析が変化することが明らかになった。図3は二次元フェーズフィールド・シミュレーションの結果であり、凝固終了直後の偏析比を表している。システム・サイズをx方向に $100\mu\text{m}$ 、y方向に $25\mu\text{m}$ とし、初期にy方向に $1\mu\text{m}$ の幅をもつ板状の固相を与え、連続冷却中の組織変化を計算した。本計算では、デンドライトアームの形成を記述する為、濃度場に揺らぎを与えており、再現性を確認する目的で三回のシミュレーションを行い、その平均値を図3にプロットしている。図3において、 $q_L=1.0$ の場合、つまりタイライン・シフトが生じない場合には、A原子、B原子の偏析比は共に冷却速度と共に増加し、16K/s程度からほぼ一

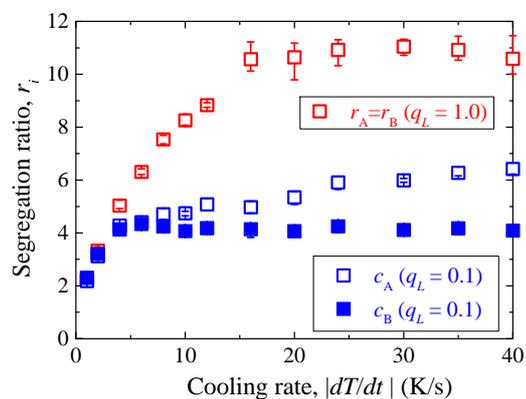


図3 偏析比の冷却速度依存性(二次元)

定値をとっている。図4に示したのは、この時のB原子の濃度マップである。冷却速度が低い10K/sの場合には、凝固は平滑界面の移動で進行するが、16K/s程度から界面が揺らぎ始め、20K/sではアームの発達が見取れる。冷却速度の増加と共にアームの発達によって組織が微細化するため、高冷却速度では偏析比はほぼ一定値をとった。一方、図3において $q_L=0.1$ の場合には、 $q_L=1.0$ の場合に比べて6K/s以上の冷却速度で、fast diffuser(A原子)、slow diffuser(B原子)共に偏析比が低い。紙面の制約でここには示せないが、 $q_L=0.1$ の場合には、6K/sの時点でアームが発達しはじめた。これはslow diffuserの拡散係数が小さいために、溶質拡散層が低冷却速度で形成し、平滑界面の不安定化を引き起こしたためである。つまり、slow diffuserの存在によって、組織が微細化することで、fast diffuserとslow diffuserの偏析が低減する。さらに、高冷却速度では、slow diffuserの偏析比が低いが、これはタイライン・シフトの影響である。

上述の議論は全て $q_S=1.0$ 、つまりA原子、B原子の固相内拡散係数が等しい場合のものである。ここで、 q_S の影響を議論する。図5に示したのは、二次元シミュレーションで得られた偏析比の q_S 依存性である。冷却速度は10K/sに固定している。 $q_S>1.0$ のときには、B原子の固相内拡散が速いため、A原子よりも

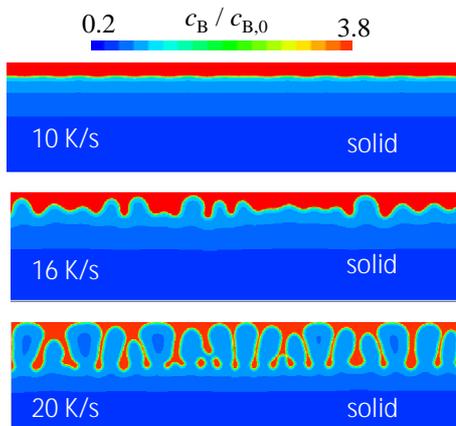


図4 $q_L=1.0$ の時のslow diffuserの濃度マップ
上段: 10K/s, 中段: 16K/s, 下段: 20K/s

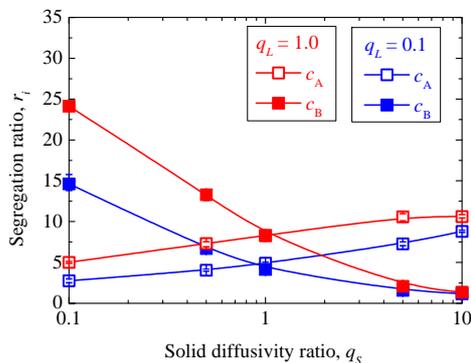


図5 固相内拡散係数の比が偏析比に及ぼす影響
冷却速度: 10K/s

B原子の偏析比は低く、 $q_S<1.0$ のときには、その逆の傾向が表れている。ここで重要な点は、 q_S がどのような値であっても、 $q_L=1.0$ に比べて、 $q_L=0.1$ の場合の方が、A原子、B原子の偏析比が共に低い値をとっていることである。これは、先に述べた組織微細化の効果とタイライン・シフトの効果による。この傾向は q_L が小さいほど顕著になることも分かった。つまり、構成元素の液相内拡散係数の差が大きい場合には、その差が小さい場合に比べてミクロ偏析が低減するという傾向が本研究で明らかになった。

(4) Fe-C-Mn合金におけるミクロ偏析

上述のモデル合金の結果を総括し、タイライン・シフトの影響が顕著に表れる合金系を検討した。本研究では、実用材料の中でも重要な三元系であるFe-C-Mn合金を対象にミクロ偏析の解析を実施した。本系においては、Cがfast diffuser、Mnがslow diffuserに相当する。簡便のため、一次アーム間のミクロ偏析を、一次元系を用いて数値解析し、その妥当性を凝固実験で検証した。その結果、本解析によってミクロ偏析を高精度に予測可能であることが示されたため、広範囲に濃度を変化させ、タイライン・シフトが顕著に表れる濃度範囲に関する知見を得ることを試みた。

図6に示したのは、CとMnの平均組成を変化させたとき、液相内完全混合を想定した場合に比べてタイライン・シフトを考慮することで凝固直後のMnの最大濃度がどの程度低下するかを表した図である。冷却速度を20K/s、一次アーム間隔を200 μ mとし、全組成範囲で γ 凝固が生じると仮定している。この図から、Cの平均組成が低く、Mnの平均組成が高いときに、タイライン・シフトによってMnのミクロ偏析が著しく低減することが分かる。従来の偏析予測では、均一な液相内濃度分布を想定する 경우가多いが、その場合には、偏析を過剰評価することが本研究から明らかになった。特に、低C組成、高Mn組成でその傾向が著しい。また、本研究では、アーム間隔の影響、冷却速度の影響について

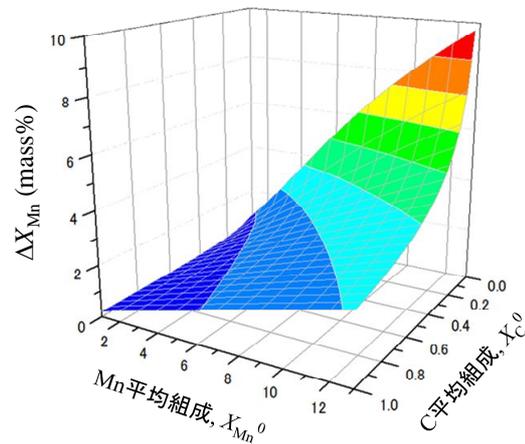


図6 Fe-C-Mn合金におけるMn偏析の低減量

も系統的に調べ、アーム間隔が大きく、冷却速度が速いほど、タイライン・シフトの影響が顕著になることを明らかにした。なお、同様の計算を δ 凝固に対しても実施したところ、同様の傾向が示された。

以上、本研究では、多成分系拡散のタイライン・シフト現象がミクロ偏析に及ぼす影響に注目し、物性値の算出、計算手法の開発、モデル合金におけるミクロ偏析の系統的調査、Fe-C-Mn合金を対象とした数値解析並びに実証実験を実施した。従来のミクロ偏析予測では液相内拡散が無視されることが多いが、多元系合金における液相内拡散はミクロ偏析に決定的に大きな影響を及ぼす。本研究の最大の知見は、液相内拡散係数の差を積極的に利用することで、fast diffuser 及び slow diffuser の偏析を低減できる可能性を示したことである。これは液相内の見かけの拡散係数を低下させることに相当し、例えば、液相中の流動制御によって実現可能であると期待される。特に、slow diffuser のミクロ偏析はタイライン・シフトの効果を活用することで低減が可能であることが重要であり、今後の新しいミクロ偏析制御技術の発展につながる知見が得られたと考えられる。

文献

[1] M. Ohno, Phys. Rev. E, 86 (2012), 051603.

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 9 件)

M. Ohno, T. Takaki and Y. Shibuta, “Variational formulation and numerical accuracy of a quantitative phase-field model for binary alloy solidification with two-sided diffusion”, Physical Review E, 93 (2016), 012802-1-20, 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevE.93.012802

Y. Shibuta, K. Oguchi, T. Takaki and M. Ohno, “Homogeneous nucleation and microstructure evolution in million-atom molecular dynamics simulation”, Scientific Reports, 5 (2015), 13534-1-9, 査読有, DOI: 10.1038/srep13534

M. Ohno, T. Takaki and Y. Shibuta, “Microsegregation in multicomponent alloy analyzed by quantitative phase-field model”, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 84 (2015), 012075-1-8., 査読有, DOI:10.1088/1757-899X/84/1/012075.

Y. Shibuta, K. Oguchi, M. Ohno, “Million-atom molecular dynamics simulation on spontaneous evolution of anisotropy in solid

nucleus during solidification of iron”, Scripta Materialia, 86 (2014), 20-23, 査読有, DOI: 10.1016/j.scriptamat.2014.04.021.

この他 5 報

〔学会発表〕(計 18 件)

M. Ohno, T. Takaki, Y. Shibuta, “Quantitative phase-field modeling and its application to investigation of dendrite growth in alloys”(招待講演), Symposium on Simulation of Phase Transformation and Microstructure Evolution of Materials, March 31, 2016 - April 1, 2016, Korea Institute of Materials Science (Changwon, Korea).

M. Ohno, “Quantitative phase-field simulation of formation of dendritic structure during alloy solidification processes”(招待講演), 14th International Union of Materials Research Societies-International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2015), Oct. 26 2015, ICC Jeju (Korea).

M. Ohno, Y. Shibuta and T. Takaki, “Quantitative phase-field simulations for microstructural evolution processes in carbon steels”(招待講演), 3rd International Workshops on Advances in Computational Mechanics (IWACOM-III), Oct. 14, 2015, KFC Hall (Tokyo, Japan).

大野宗一, “三元系合金のミクロ偏析に及ぼすタイライン・シフトの影響”, 日本鉄鋼協会・第 170 回秋季講演大会、2015 年 9 月 17 日、九州大学(福岡市).

M. Ohno, T. Takaki and Y. Shibuta, “Microsegregation in multicomponent alloys analyzed by quantitative phase-field model”, Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes (MCWASP XIV 2015), June 21-26, 2015, Awaji Yumebutai International Conference Center (Awaji, Japan).

M. Ohno, T. Takaki and Y. Shibuta, “Quantitative phase-field modeling for solidification with coupled heat and solute diffusion”, 6th International Conference on Computational Methods for Coupled Problem in Science and Engineering, COUPLED PROBLEM 2015, May 18-20, 2015, San Sevolò (Venice, Italy).

大野宗一, “炭素鋼における凝固組織形成の定量的フェーズフィールド・シミュレーション”, 日本鉄鋼協会・第 168 回秋季講演大会、

2014年9月24-26日、名古屋大学(名古屋市).

澁田靖、小口かなえ、大野宗一、“大規模分子動力学法シミュレーションの凝固分野への応用”、日本鉄鋼協会・第168回秋季講演大会、2014年9月24-26日、名古屋大学(名古屋市).

澁田靖、“大規模分子動力学法による凝固核異方性発現過程の解析”、日本鉄鋼協会・第166回秋季講演大会、2013年9月17日~19日、金沢大学(金沢市).

M. Ohno, “Quantitative phase-field simulation for microsegregation during solidification in multicomponent alloys” (招待講演), 5th Asia Pacific Congress on Computational Mechanics (APCOM), Dec 11-14, 2013, InterContinental Hotel (Singapore).

M. Ohno, “Quantitative phase-field modeling and simulation of solidification microstructures in carbon steels”(招待講演), The 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing (PRICM 8), Aug 4-9, 2013, Hilton Waikoloa Village(Hawaii USA).

M. Ohno, “Quantitative phase-field simulations of solidification processes in peritectic solidified steels, The 3rd International Symposium on Cutting Edge of Computer Simulation of Solidification, Casting and Refining (CSSCR2013), May 20-23, 2013, Hanassari (Finland) and Lejondals Slott (Sweden).

この他、6件

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大野 宗一 (OHNO, Munekazu)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：30431331

(2) 研究分担者

澁田 靖 (SHIBUTA, Yasushi)
東京大学 大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：90401124