

技術報告

特集「鋳造シミュレーションパッケージソフト最前線」

物性値計算ソフトウェアJMatProの凝固物性値計算

木島秀弥*

Technical Paper

J. JFS, Vol. 86 No. 12 (2014) pp. 951 ~ 956

Special Issue on the Latest Studies and Technologies to evaluate Castings

Solidification Properties Calculation of Material Properties Calculation Software JMatPro

Shuya Kijima*

キーワード：凝固，物性値，熱力学モデル，CALPHAD，Scheil-Gulliver

1. はじめに

近年，鋳造解析は，各企業で湯回り不良，鋳造欠陥の低減，試作回数の低減等のため広く使われるようになってきている。しかしながら，解析の結果が実際と合わないとの話が良く聞かれる。

解析結果を，実際の結果と合せるようにするには，メッシュの最適化と物性値，境界条件が実際のもものと合っている必要がある。解析ソフトウェア側でも，計算結果精度の改善が行われているが，入力するデータが実際と違っていれば，解析ソフトウェアは入力されたデータ通りの解析しかできなく，解析結果が合わなくなる。物性値について考えると，例えば定数と温度依存のものを入力した場合，明らかに結果は違ってくる。

鋳造解析を行う場合，必要な物性値は，ソフトウェアによるが，凝固率，熱伝導率，密度，比熱，潜熱，あるいはエンタルピー，粘性，液相線温度，固相線温度が必要になる。しかも，液体状態から室温までの温度依存データが必要となる。しかしながら，温度依存の各物性値を実験からすべて取るには，コストと時間が掛かる。現状でも，物性データが無いとのことで，類似の鋼種のデータを代用する，あるいは，定数で解析が行われることが多々行われている。さらに，同じ規格の材料でも，規格に幅があるので，規格内でも成分の違いにより物性値は違ってくる。図1にダイカストに多く使われているアルミニウム合金JIS ADC12の成分組成の違いによる凝固率曲線の違いを示す。

JMatPro は，より精度の高い物性値を短時間で取得する要求に応えるため，熱力学モデルを使って規格化されている合金の温度依存物性値を計算するため開発された。2002年11月に英国SENTE社より最初の商用バージョンがリリースされ，現在はバージョン8.0になっている。

成分(W%)	Al	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Si	Zn
JIS規格	残部	1.5~3.5	≤1.3	≤1.3	≤1.3	≤1.3	9.6~12.0	≤1.3
Low spec	88.25	1.5	0.25	0.1	0.1	0.1	9.6	0.1
High spec	80.9	3.5	1.3	0.3	0.5	0.5	12	1.0

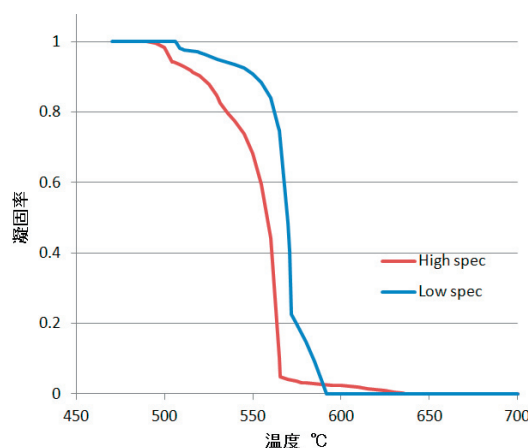


図1 アルミニウム合金JIS ADC12の成分組成の違いによる凝固率曲線の違い

使用されている，熱力学データベース，物性値データベースは，現在，アルミニウム合金，マグネシウム合金，鋳鉄，一般鋼，ステンレス鋼，銅合金，ニッケル合金，ニッケル鉄合金，ニッケル単結晶，チタン合金，コバルト合金，はんだ用合金，ジルコニウム合金が用意されている。

本稿では，JMatProでの凝固物性値（凝固率，密度，熱伝導率，エンタルピー，比熱，潜熱，粘性）の計算方法に付き，報告する。図2に凝固物性値の計算方法の概略を示す。

受付日：平成26年8月18日，受理日：平成26年10月2日

* (株)ユーイーエス・ソフトウェア・アジア

UES Software Asia Inc.

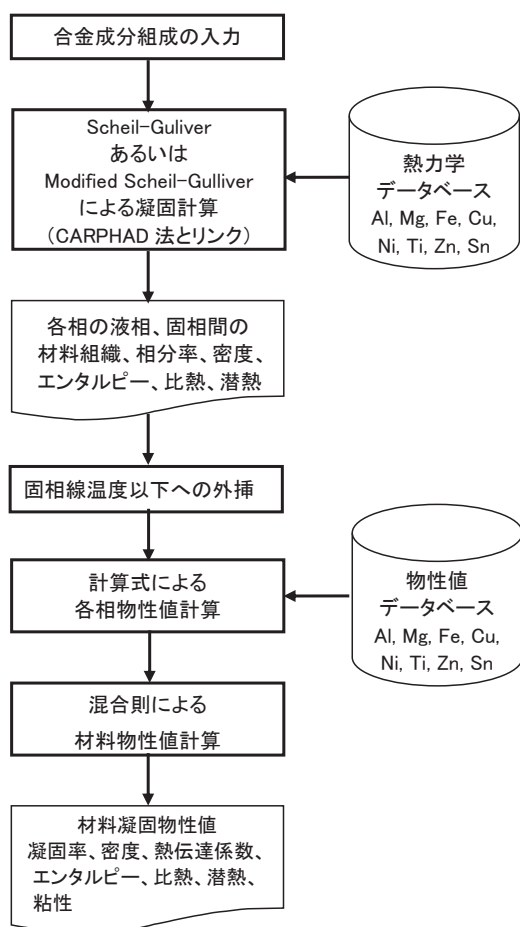


図2 JMatProの凝固物性値計算概略フロー

2. 熱力学モデルの計算

JMatPro では、状態図を計算するため CALPHAD 法 (Calculation of PHase Diagram)^{1, 2, 3)} を使用している。CALPHAD 法による多元系合金の状態図計算は、十分確立された手法になっており、合金系に存在する各相のギブスの自由エネルギーを数学的に表現し、エネルギーが最小になるような混合状態を計算、相境界を求める。ギブスエネルギーを表す熱力学パラメータは、実験から求められており、熱力学データベースに登録されている。

正則溶体近似では、多元系のギブスエネルギー G_m は、下記のように表される。

$$G_m = \sum_i X_i G_i^0 + RT \sum_i X_i \log_e X_i + \sum_i \sum_{j>i} X_i X_j \sum_v \Omega_v (X_i - X_j)^v$$

ここで、 X_i , X_j は相 i と j のモル比。1 項目は、純成分のギブスのエネルギー、 G^0 : 純成分のギブスエネルギー、2 項目は、純成分のエントロピー、 R : 融解エントロピー変化 ($R=L/T_m$, L : 溶解潜熱, T_m : 融点), T : 温度, 3 項目は、二元系の相互作用係数、 Ω : 相互作用係数を表す。

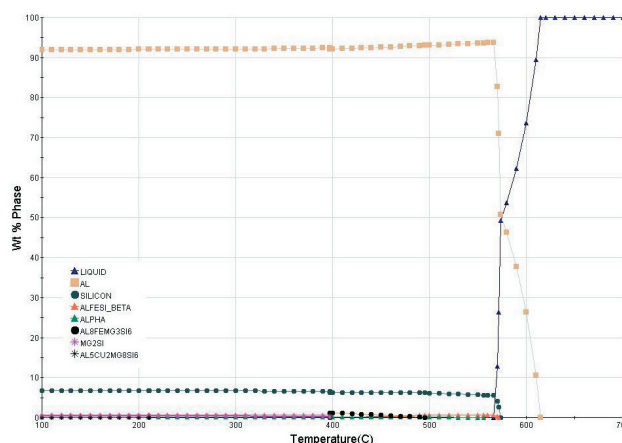


図3 AC4CH (Al_0.01Cu_0.2Fe_0.3Mg_0.02Mn_7.0Si_0.1Zn) の平衡状態図計算例

この式から、多元系のギブスエネルギーを計算するのに考慮するパラメータは、純成分のギブスエネルギーと二元系の相互作用係数が判れば計算できることになる。図3に JIS AC4CH (Al_0.01Cu_0.2Fe_0.3Mg_0.02Mn_7.0Si_0.1Zn) の平衡状態図計算例を示す。

3. Scheil-Gulliver (SG) と Modified Scheil-Gulliver (SGM) 凝固モデルによる凝固計算

JMatPro では、凝固計算に Scheil-Guliver (SG) を使用して、液相から固相線までの各温度毎の相変化を詳細に計算している^{4, 5, 6, 7)}。

平衡状態の凝固では、この原理によって、個体の組成 C_s は、下記式で表せる

$$C_s = \frac{kC_0}{fs(k-1) + 1} \quad (1)$$

ここで、 C_0 : 元の合金の組成, fs : 凝固率, k : 平衡分配係数

これを变形して

$$fs = \left(\frac{1}{1-k} \right) \left(\frac{T_L - T}{T_f - T} \right) \quad (2)$$

ここで、 T_L , T_f : 平衡状態の液相線, 固相線温度

つぎに、固相での溶質の拡散は、無視できると見なされるだけ充分に小さく、液相での拡散は、非常に早いと仮定し、平衡凝固の制限された場合を考えると、(1), (2) 式は下記のように書き換えられる。

$$C_s = kC_0(1 - f_s)^{k-1} \quad (3)$$

$$fs = 1 - \left(\frac{T_f - T}{T_f - T_L} \right)^{\left[\frac{1}{k-1} \right]} \quad (4)$$

(3), (4) 式は、Scheil の式であり、多成分合金に適用した

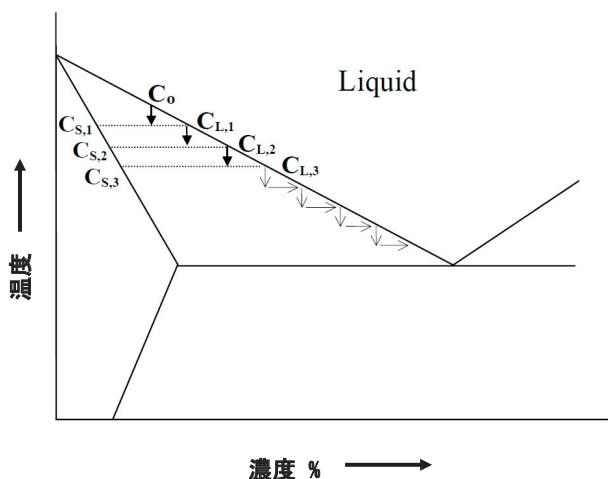


図4 Scheil-Gulliverでの凝固過程

とき、下記の制限が生じる。

- ①分配係数 k が温度、組成に依存している場合、同じ数学的方法を用いて式を導くことはできない。
- ② Scheil-Gulliver は、デンドライト凝固にのみに適用され、共晶合金に適用することができない。
- ③凝固中の金属間化合物形成が予測できない。

しかしながら、熱力学的モデリング手法 (CALPHAD 法) と組み合わせた Scheil-Gulliver モデルを使うことにより、これらの問題を解決することができる。

Scheil-Gulliver モデルによる物理的に起こる凝固過程は、図4のように考えられる。

- ①組成 C_0 の液相が、その液相線温度よりわずかに低い T_1 まで冷却されると、その液相から組成 CS_1 の固相が晶出し、液相の組成は CL_1 に変化する。
- ②さらに T_2 まで冷やされると、最初に晶出した固相は、逆拡散がほとんど起こらないため、その組成を変化させることができない。組成 CL_1 の液相は、 CL_2 に変換し、組成 CS_2 の固相が元の固相 (組成 CS_1) の上に晶出する局所的平衡が達成される。

- ③この過程は、冷却中に連続的に起こり、平衡分配係数 $k < 1$ の場合、デンドライトの中心部の溶質濃度は低くなり、液相中の溶質濃度は、凝固が進むとともに高くなる。最終的には、液相の組成は共晶組成となり、共晶反応により凝固する。

第二相においても、逆拡散が起こらないと仮定すると、この方法は容易に適用でき、共晶凝固を含むすべての相変化が説明できる。

この計算方法は等温段階過程に基づいているが、温度刻みを細かくすることにより連続的な冷却状態を再現できると考えられる。さらに熱力学的モデルを使用することにより、凝固中の熱の発生が計算できる利点がある。

Scheil-Gulliver の限界は、逆拡散が考慮できないことであるが、その度合いが小さい場合は、良好な結果が得られている。図5にアルミニウム合金 JIS AC4C (Al_6.7Si_0.44Fe_0.01Cu_0.3Mn_0.35Mg_0.01Zn_0.01Ti) の Scheil-Gulliver

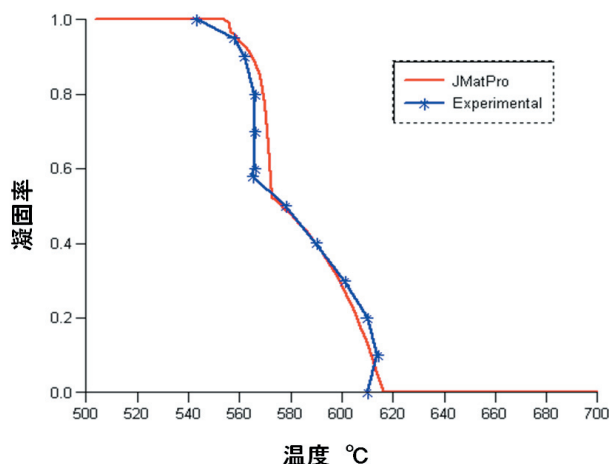
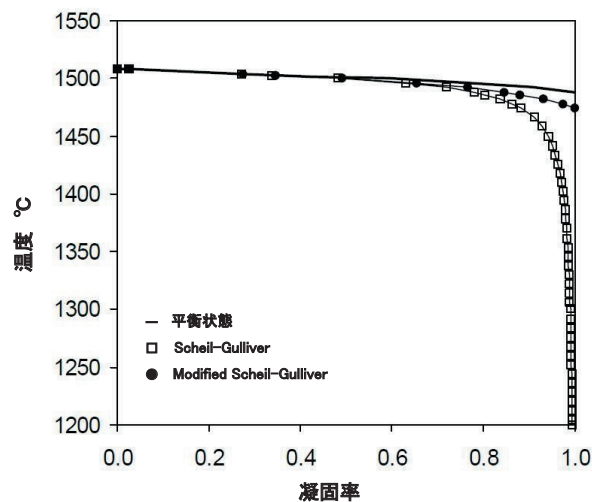
図5 アルミ合金 JIS AC4C (Al_6.7Si_0.44Fe_0.01Cu_0.3Mn_0.35Mg_0.01Zn_0.01Ti) の Scheil-Gulliver による凝固率計算結果と実験結果⁸⁾の比較

図6 SAE3310 低炭素鋼 (Fe_1.52Cr_0.45Mn_0.03Mo_3.33Ni_0.18Si_0.11C_0.03P_0.04S) の平衡状態、Scheil-Gulliver、Modified Scheil-Gulliver で計算した凝固率変化

による凝固率計算結果と実験結果⁸⁾の比較を示す。

Scheil-Gulliver の弱点は、鋼の急速な C および N の拡散が考慮できないことであるが、拡張したモデル Modified Scheil-Gulliver (SGM) により考慮できるようになっている。拡張モデルは、C と N が拡散しているオーステナイト、フェライト相における組成が、固体 / 液体界面で成長する固体の組成と等しくなるように十分急速に拡散すること考慮して拡張されている。

現在のモデルでは、包晶反応でオーステナイトの成長によるフェライトの消費によって起こるフェライトとオーステナイト間の固相反応を考慮することはまだ不可能である。しかしながら、この反応が、包晶反応が凝固中に完了しないと仮定することは合理的であり、十分遅いと考えられる。多くの鋼において Modified Scheil-Gulliver モデルは、実際に完全な包晶反応が完了した平衡状態の場合とかなり接近している結果が算出されている。図6に SAE 3310 低炭素

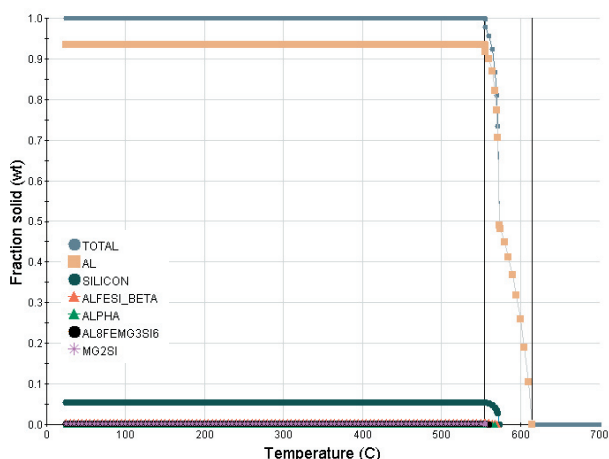


図7 JIS AC4CH (Al_0.01Cu_0.2Fe_0.3Mg_0.02Mn_7.0Si_0.1Zn) の固相線以下の各相の凝固率変化

鋼 (Fe_1.52Cr_0.45Mn_0.03Mo_3.33Ni_0.18Si_0.11C_0.03P_0.04S) の平衡状態, Scheil-Gulliver, Modified Scheil-Gulliver で計算した凝固率変化の違いを示す。

凝固が完了すると、凝固中に形成された固相についての相分率を保持し、固相線以下は鉄合金を除いて相変化はしないものとして各物性値を計算、外挿する。図7にアルミニウム合金 JIS AC4CH (Al_0.01Cu_0.2Fe_0.3Mg_0.02Mn_7.0Si_0.1Zn) の固相線以下の各相の凝固率変化を示す。鉄合金に付いては、TTT の計算ができるので、TTT 曲線から冷却速度を考慮して、固相線以下の相分率を計算している⁹⁾。

4. 凝固による各相の C_p (比熱), エンタルピー, 潜熱の計算

Scheil または Scheil-Gulliver モデルから、CALPHAD 法により凝固プロセス中の各相のエンタルピー、比熱、潜熱だけでなく、固相率、量、組成が直接計算することができる。

5. 各相のモル体積と密度の計算

各相のモル体積は、熱力学モデルとリンクした実験から得られた成分組成によるモル体積計算パラメータを収納した物性値データベースを使って計算されている。計算は、固相の成分組成を使用して、同成分組成の液相モル体積を計算し、次に固相のモル体積を計算する。液相から固相間のモル体積変化は、①モル体積の固相から液相/アモルファス状態への変化は、固相状態の変化に比べて大きいと言う事実と、②ガラス転移温度 T_g (融点 T_m の ~ 0.3) に近い温度で、体積変化が最小になり、 T_g 温度以下の体積変化は起こらないと仮定し、液相から室温までの温度を関数とした計算式を見出し、使用している。各温度のモル体積が算出できれば、密度および体積変化が算出できる。図8に Fe-0.89C, Fe-2.5C, Fe-5.27C, Fe-2.05C の液相密度の実験¹⁰⁾と計算結果の比較を示す。

熱伝導率に付いては、二元系合金で考えた場合、液相ではあまり変化しないが、固相では、濃度の低い部分で急激

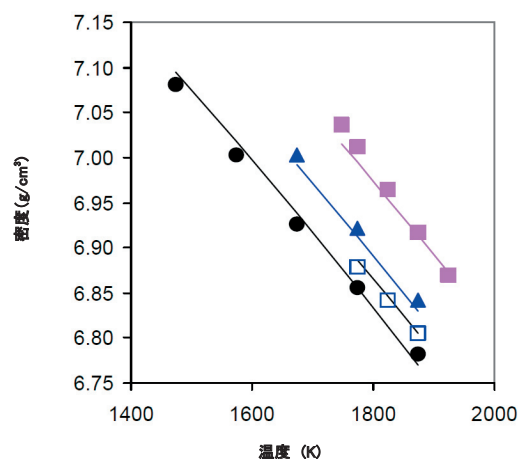


図8 Fe-0.89C, Fe-2.5C, Fe-5.27C, Fe-2.05C の液相密度の実験¹⁰⁾と計算結果の比較

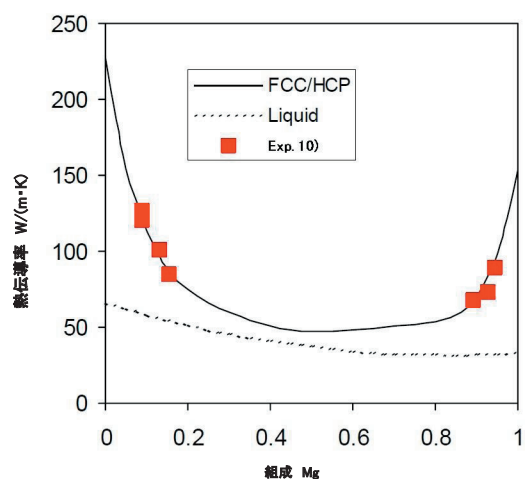


図9 Al-Mg 合金の 100°C における熱伝導率の実験¹¹⁾と計算値の比較

に下がり、中央部分であまり変化のないバスタブ状の変化を示す。単なる混合則では表現できないので、実験から得られた相互作用係数を導入して計算されている。図9に Al-Mg 合金の 100°C における熱伝導率の実験¹¹⁾と計算値の比較を示す。

粘性の計算に付いては、流体の流れは、下記のアレニウスの式に従うという仮定に基づいた粘性モデルで計算している。

$$\mu(T) = \mu_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$$

ここで、 T : 温度、 μ_0 : 係数、 E : 活性化エネルギー、 R : 気体定数。物性値データベースには、異なった相の μ_0 と E の計算に必要なパラメータが入っている。

さらに、例えば熱伝導率と電気伝導率のように特定の物性値の間で確立された計算式を使用することにより、作成する必要がある物性値データベースの数は最小限にされている。

6. 材料の凝固物性値計算

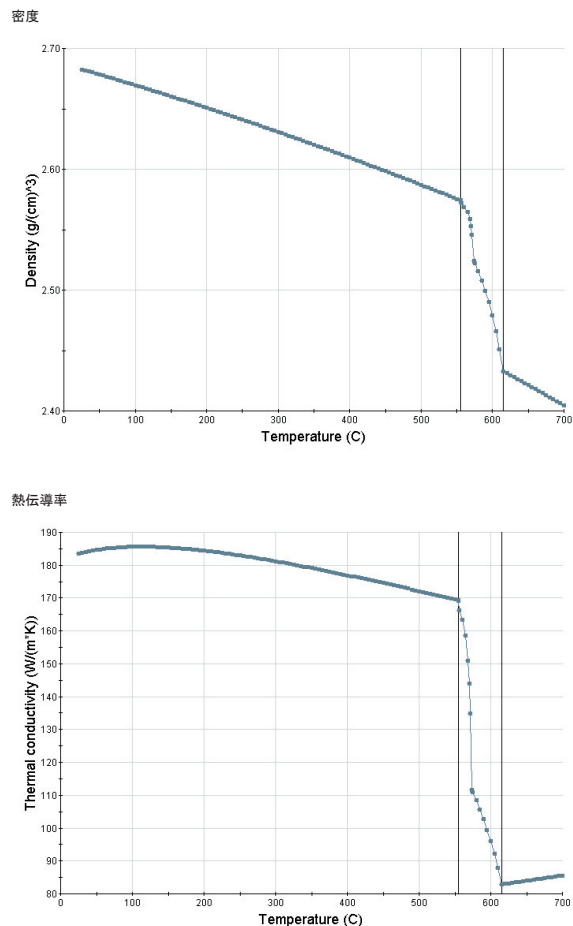
個々の相の物性値が計算されると、最終的な多相系合金の物性値は、微細構造の影響を考慮した下記の混合則を用いて計算することができる。

$$P = \sum_i X_i P_i^0 + \sum_i \sum_{j>i} X_i X_j \sum_v \Omega_v (X_i - X_j)^v$$

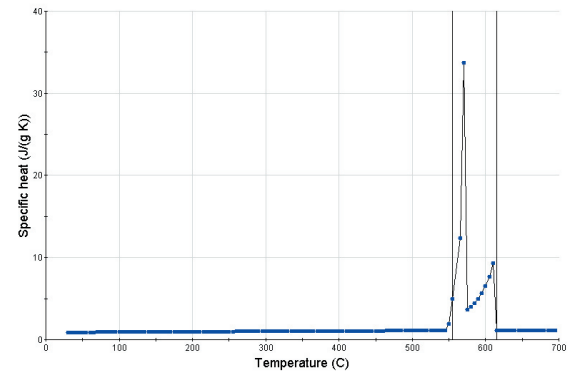
ここで、 P_i^0 は各相の純成分の物性値、 Ω は各相間の相互作用係数、 X_i 、 X_j は要素*i*と*j*のモル率。

7. 凝固物性値の計算例

鋳造で良く使われているアルミニウム合金JIS AC4CH (Al_0.01Cu_0.2Fe_0.3Mg_0.02Mn_7.0Si_0.1Zn) の密度、熱伝導率、比熱、潜熱、粘性の計算例を図10に示す。

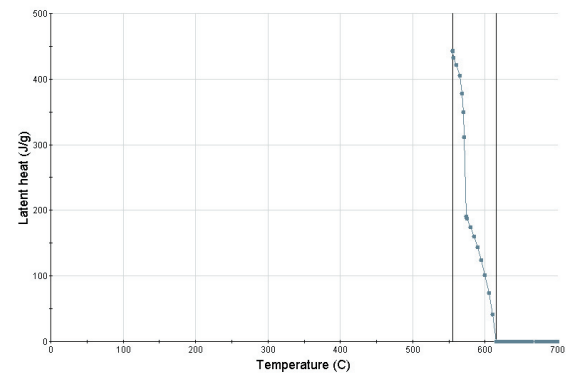


比熱



※比熱の液相、固相温度間は潜熱が含まれている

潜熱



粘性

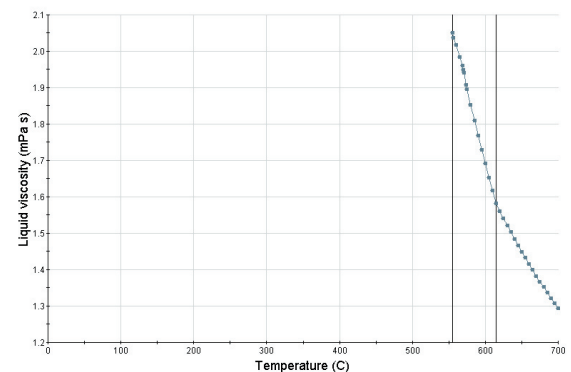


図10 JIS AC4CH (Al_0.01Cu_0.2Fe_0.3Mg_0.02Mn_7.0Si_0.1Zn) の密度、熱伝導率、比熱、潜熱、粘性の計算例

8. 各鋳造ソフトウェアとのインターフェース

JMatProには、下記の主な鋳造ソフトウェアとの物性値インターフェースが組み込まれているので、凝固計算の計算結果が各ソフトウェアの材料データベースに取り込まれ、計算が可能になっている。

ProCAST, Magma, JSCAST, THERCAST, Flow3D, Novacast, AnyCasting, ADSTEFAN

また、計算結果はすべてテキストで出力できるので、実験結果との比較等も簡単にできる。

9. 今後の開発計画

現状、一般鋼、ステンレス、ニッケル合金、チタン合金に付いては、凝固による機械物性値の計算ができるが、アルミニウム合金、マグネシウム合金、鋳鉄、銅合金、コバ

ルト合金, はんだ用合金に付いては, すべての温度範囲では計算できない. 特にアルミニウム合金, 鋳鉄の凝固機械特性は, 室温に付いては計算されているが, 要望が多いすべての温度範囲での計算に付いては, 技術的ハードルは高いが, 現在, 開発が進められている. さらに, 一般鋼の熱処理物性に付いては, ほぼ完了しているが, アルミニウム合金の時効熱処理 (T5, T6 熱処理) による機械物性に付いても, 一部公開されているが, まだ, 要望に応えられる状態ではなく, 開発が継続されている.

10. おわりに

Scheil-Guliver あるいは Modified Scheil-Guliver と熱力学手法を組み合わせ、液相から室温までの温度依存凝固物性値が精度良く計算でき、各鑄造解析ソフトウェアにも JMatPro で計算された物性値を取り込むインターフェースも準備されている. これにより、鑄造解析で使用する材料の物性値が無いと言う問題が解決され、鑄造解析の精度が上がると思われる.

しかしながら、鑄造解析の精度と信頼性向上のためには、物性値だけではだめで、解析ソフトウェアの機能、与える境界条件等が実際の鑄造条件と合っていないなければならない. 一方、解析の精度と信頼性向上には、V&V (検証 Verification と妥当性確認 Validation) のガイドラインが作成されている. 解析に対する V&V は、海外では、ISO9000, ASME (米国), NAFEMS (英国), 日本では日本機械学会, 日本計算工学会等で、主に構造解析, 流体解析に付いてのガイドラインが作成されており、研究会、解析技術者の技術向上のための講習会も開催されている. 鑄造の様なプロセスが絡んでくる V&V は、一層の困難が伴うが、今後、鑄造工学会の中でも V&V の解析技術者、現場を含んだ研究会を設置し、鑄造解析のガイドラインを作成し、鑄造解析技術の向上を図る必要がある.

参考文献

- 1) N. Saunders and A. P. Miodownik: CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) A Comprehensive Guide, 1st Edition (Elsevier) (1998)
- 2) 三浦憲司, 福富洋志, 小野寺秀博: 見方・考え方合金状態図 (オーム社) (2003) 168
- 3) 阿部太一: 材料設計計算工学 計算熱力学編 (内田老鶴圃) (2011) 31
- 4) N. Saunders, A. P. Miodownik and J-Ph. Schille: Modeling of Thermo-Physical Properties Relevant to Solidification (TMS) (2003) 669
- 5) N. Saunders, Z. Guo, A. P. Miodownik and J-Ph. Schille: THERMO-PHYSICAL AND PHYSICAL PROPERTIES FOR USE IN SOLIDIFICATION MODELING OF MULTI-COMPONENT ALLOYS (Wiley-VCH) (2004) 82
- 6) N. Saunders¹, X. Li², A. P. Miodownik¹ and J.-P. Schille: MODELLING OF THE THERMO-PHYSICAL AND PHYSICAL PROPERTIES FOR SOLIDIFICATION OF AL-ALLOYS (Light Metals) (2003) (669)
- 7) N. Saunders (和訳伊藤吾朗): The Application of Calculated Phase Equilibria to Multi-Component Aluminum Alloys (軽金属) (2001) 141
- 8) L. Backerud, E. Krol and J. Tamminen,: Solidification Characteristics of Aluminum Alloys: Vols. 1 and 2 (Tangen Trykk A/S) (1986)
- 9) Zhanli Guo, Nigel Saunders, Peter Miodownik and Jean-Philippe Schillé: Modeling phase transformations and material properties critical to the prediction of distortion during the heat treatment of steels (Int. J. Microstructure and Materials Properties, Vol. 4, No.2 (Inderscience) (2009) 187
- 10) L. D. Lucas: Les Mémoires scientifiques de la Revue de métallurgie (1964) 97
- 11) Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho and P. G. Klie-mens: Thermo-physical Properties of Matter: Vol. 1 (IFI Plenum Press) (1970)