

特別講演

□ 第167回春季講演大会学術功績賞受賞記念特別講演
(平成26年3月22日)

凝固組織の評価と 凝固組織形成過程の解析

Characterization of Solidified Structure and Analysis of
Solidification Process



*脚注に略歴

江阪久雄 防衛大学校
機能材料工学科 教授
Hisao Esaka

1 はじめに

今回、たいへん栄誉ある賞を頂き、ありがとうございます。身の引き締まる思いで一杯です。これまで私は、主として高温プロセス部会で活動させていただきましたが、フォーラム活動、研究会活動等を通して、多くの工場見学をさせていただき、多くの方々と議論させていただきました。そのおかげで現場のニーズを知ることができましたし、研究の興味の範囲が格段に広がりました。また数多くの議論を通じて、研究の方向、実験や解析方法のアイディアが明らかになりました。多くの学生さんが努力をして多くのデータを取ってくれました。さらに、鉄鋼研究振興助成や研究会などの多くのサポートをいただきました。今回の受賞はこれらすべての賜物であり、重ねて御礼申し上げます。

2 凝固組織の評価についての取り組み¹⁻⁶⁾

2.1 きっかけ

2004年から2009年にかけて、高温プロセス部会が主体となった「 γ 粒微細化に向けた凝固組織制御」研究会の活動に参加いたしました。その中で、私は初期凝固組織の微細化について担当しました。そこで問題になったのが、凝固組織の見方、サイズの見積り方です。

炭素鋼が連続鋳造などにより凝固するとき、その形態は樹枝状になります。鋼では樹枝状晶(=デンドライト)の優先成長方向は $\langle 100 \rangle$ であることが知られています^{7,8)}。金属の凝固に近い透明有機物であるサクシノニトリルにアセトン溶液

質として加えた二元合金を一方向凝固した場合の直接観察結果をFig.1に示します⁹⁾。これは150 μm のギャップのガラスセルの中で正の温度勾配のもと、一定速度でガラスセルを移動させることにより、熱流方向に平行に柱状デンドライトを成長させたものです。サクシノニトリルの一次枝と二次枝は直交するように成長します。これは凝固中のものですが、凝固後もこのような組織が観察されるものと期待されます。しかし、実際には鋳型表面近傍の凝固組織を観察しますと、このような典型的な柱状デンドライトはほとんど観察できません^{1,2)}。実例をFig.2に示します⁵⁾。これはS45C組成の溶鋼中に銅ブロックを浸漬することにより、表面に凝固シェルを生成させたものです。横断面を研磨し、ピクリン酸飽和液によりエッチングした光学顕微鏡写真です。図の下側がブロック表面であり、下から上に凝固したものです。表層部は組織が微細であり、内部に入るにつれて粗大化していることがわかります。しかし、組織形態を注意深く観察しても、Fig.1のような典型的な柱状デンドライトは見当たりません。異常に太い線や互いに直交しない線など、非常に複雑であるといえます。これらの線はデンドライトの一次枝や二次枝ではありませんので、ゴーストラインと呼ぶことにします⁴⁾。このように凝固組織パターンが複雑に見えるのは、デンドライトの成長方向がバラバラであり、デンドライト主軸が観察面内になんことが原因です。しかし、どのようにずれているのかわかりませんし、そのことを定量的に解析した例はありませんでした。Kraft先生は直交しない線が見られる理由について模式図を用いて説明されています¹⁰⁾。Fig.3はその図を参考に書き直したものです。これは概念的にはよく理解できますが、具

* 昭和52年京都大学大学院修士課程を修了後、直ちに新日本製鐵(株)に入社し、鋳造工程の研究開発に従事した。昭和58年から3年間スイス連邦工科大学に留学し、Ph.D.を取得した。平成9年に防衛大学校に転出し、機能材料工学科で金属材料を担当している。

体的にあるいは定量的にどのような角度になるのかはよくわかりません。では、どのように考えればよいのでしょうか？

2.2 柱状デンドライトの簡略化

凝固後のデンドライト形状はどのようなものでしょうか？古くはジャングルジムのような形状であるといわれていました。これは一面では正しいのですが、柱状デンドライトの場合はもう少し違った形になります。

Flemings先生は一方向凝固した部分から試料を取り、EPMAを用いてマイクロ偏析の状態を二次元的に調査し、等濃度線を引くことにより、幹や枝の成長の様子を示しておられます¹¹⁾。主軸から垂直に成長する二次枝の間は「水かき」のようにつながっており、二次枝同士が上下方向に連結しているように見えます。つまり、当初は二次枝の間は液相であったはずですが、温度が低下し、凝固が進行するにしたがって、互いにつながってゆくということを表しています。

柱状デンドライトの主軸はほとんど太りませんが、二次枝は粗大化することによって全空間を埋め尽くします。二次枝は刻々とその形状を考えるため、デンドライトの形状を模式化することは大変難しいといえます。ここではFlemings先

生のデータに基づき、Kraft先生の大胆さに倣って、基本形としてFig.4のような形状を考えました³⁾。つまり、主軸は円柱で、二次枝は厚み一定の板状としました。これは後述するように3D-CADを用いて構築したものです。

初期凝固部ではチル板上でランダムな方位を持った多数の固相が核生成し、それぞれの優先成長方向に成長すると考えられます。よって、初期凝固の部分では、このような基本形の柱状デンドライトが回転も含めて種々の方向に向いていると考えられます。

2.3 複数のデンドライトの配列

一本のデンドライトを切断すれば、ゴーストラインについて検討できますが、パターン認識や現れる線の間隔などの情報も重要と予測されますので、複数のデンドライトを考える方がよいでしょう。また、凝固粒は通常、複数のデンドライトから構成されますので、凝固粒の挙動を考えるのにも応用できます。複数のデンドライトの配列について、ここでは正方配置としました。それは発泡スチロールや3D-CADのモデル構築が容易であったことも理由のひとつですが、検討の主たる対象が初期凝固部であり、成長を開始した直後であるこ

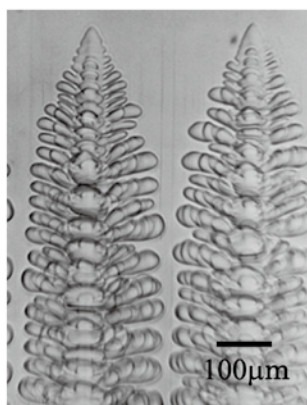


Fig.1 Columnar dendrite observed in succinonitrile-acetone alloy.

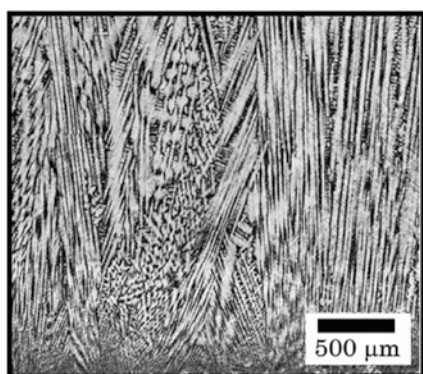


Fig.2 Typical example of solidified structure near chill surface observed in S45C.

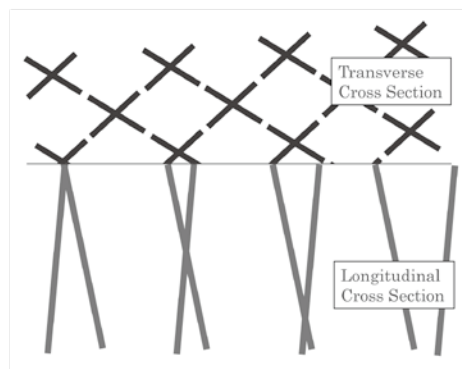


Fig.3 Schematic diagram of dendritic structure.

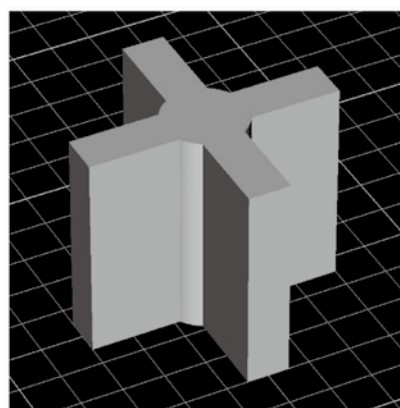


Fig.4 A model dendrite constructed by 3D-CAD.

とが大きな理由です。すなわち、チル板上で核生成・成長し、一つの粒がその領域を拡大してゆく過程で、一次枝から二次枝が成長し、二次枝上で三次枝が成長します。三次枝の中から新しい一次枝が生成する機構が有力と考えられることから、六方配置ではなく、正方配置としました。

2.4 デンドライトの空間配置の決定

ランダムな方向にある立方晶金属のデンドライトをFig.5のような直交座標系を用いて表示しました^{3,4)}。ここで、 $-z$ 方向が熱流方向、観察面は $x-z$ 平面であるとします。主軸はOAであり、二次枝が形成する平面はそれぞれOAMとOANです。相似形になりますので、構築するモデルデンドライトの寸法は任意です。ここでデンドライトの方向を決めるのは、天頂角 θ 、方位角 ϕ 、回転角 β の3つの角度です。ゴース

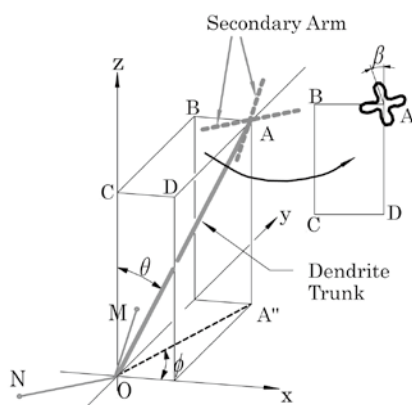


Fig.5 Definition of dendrite trunk, secondary arm plates and plane for observation.

トラインは観察面と二次枝板が形成する平面との交線に対応しますので、立体幾何を用いればそれらの方程式から、角度などを計算することができます⁴⁾。

2.5 切断操作の実例

Fig.6に3D-CADを用いて切断操作を行った実例を、鳥瞰図を用いて示します。基本形のデンドライトを、 z 軸を中心に反時計回りに 20° 回転します。それを天頂角 15° となるように x 軸方向に傾け、さらに全体を z 軸の周りに反時計方向に 60° 回転させたものが(d)です。この図形を $x-z$ 平面で切断すると、(e)のようになり、切断で現れた平面を濃青として表示しました。主軸および二次枝板の断面はそれぞれ、楕円と幅を持った直線状です。2つある二次枝板の切断線は互いに直交せず、線幅が異なることがわかります。当然のことですが、浅い角度で二次枝板を切断した場合には線幅は太くなります。

同様の操作を正方配置した9本×9本のデンドライトで実施した結果をFig.7に示します。ゴーストラインが等間隔に並んでいます。同一のデンドライト群からは同一のゴーストラインのパターンが現れます。このため、ゴーストラインのパターンから凝固粒を認識できます。

2.6 ラボ実験による確認

実際の初期凝固部では、傾いているのは柱状デンドライトです。しかし、ある特定の傾きを持った柱状デンドライトを作ることは実験的には不可能ですので、この状況は再現できません。そこで、柱状デンドライトを垂直に成長させ、それ

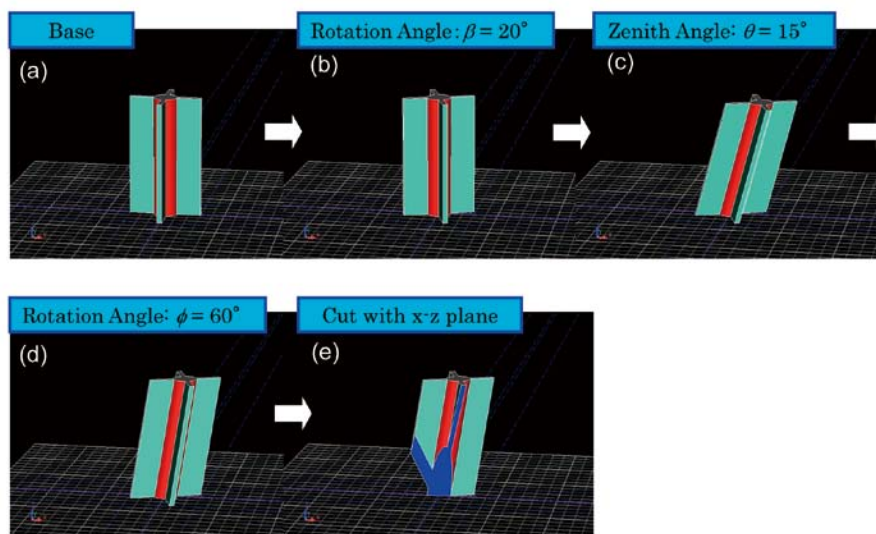


Fig.6 Procedure of analysis for cross section of simplified dendrite using 3D-CAD.
 $\theta = 15^\circ$, $\Phi = 60^\circ$, $\beta = 20^\circ$.

を斜めに切断する方式を採用しました^{3,4)}。一方向凝固したアルミ合金試料の横断面組織からデンドライトの方位を決め、回転角、方位角、天頂角を決めて試料を斜めに切断する、というアクロバットのような作業を行いました¹²⁾。一例として、Fig.8に切断前の試料の様子を示しますが、二つのバイスを組み合わせて試料を切断するという、なかなかスリリングな作業でした。試料切断後、再度樹脂に埋め込み再研磨して組織観察しました。結果の一例をFig.9に示します。試料に見られるゴーストラインのパターンと3D-CADのパターンは、成長方向の誤差、測定する角度の誤差を考えると、よく一致していると言えます³⁾。

基本的な考え方の正しさが確かめられましたので、3D-CADを用いてデンドライトの形状や配置を変えるシミュレーションを行いました。その結果、見られる凝固組織のパターンには大きな変化がないことが確かめられました⁶⁾。

2.7 その他の応用例

以上のように、デンドライトの空間配向が求められましたので、これからいくつかの応用が可能です。

1) ゴーストラインを利用した結晶方位予測¹³⁾

一つ目は結晶方位の推定です。結晶方位の確認はEBSDを

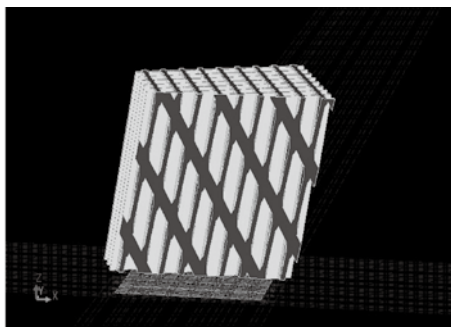


Fig.7 An example of cross section of group of dendrites which are in square array, $\theta=15^\circ$, $\Phi=60^\circ$, $\beta=20^\circ$.

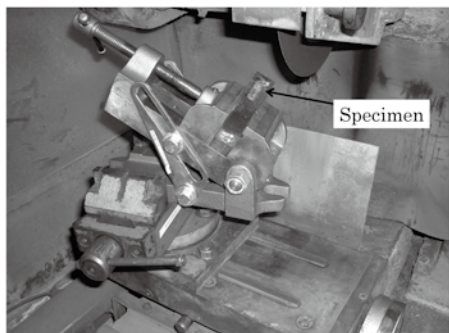


Fig.8 Method of cutting the specimen which was unidirectionally solidified with specific angles.

用いました。ゴーストラインを評価した部位から分析用試料を取り、分析しました。得られたオイラー角情報から方位を求めたところ両者は 5° 以内の精度でよく一致することがわかりました。立方晶で優先成長方向が $\langle 100 \rangle$ の合金であれば、凝固粒の方位決定も可能であることを示しています。

2) デンドライト一次枝間隔の推定¹⁴⁾

二つ目はデンドライト一次アーム間隔の推定です。Fig.7に示した3D-CADの例を見ると、ゴーストラインは必ず交叉することがわかります。交点はデンドライトの主軸ですので、交点の間隔は一次枝間隔に対応した値です。斜めに切断されているので、真の一次枝間隔よりも大きくなりますが、空間配向がゴーストラインのパターンからわかりましたので、計算できます。局所的な一次デンドライトアーム間隔を測定したい時、測定数を増加させて測定精度を上げたい時などに役立つと思われます。

3 学んだこと

3.1 大胆さ

デンドライト形状は確かに複雑ですが、ある単純化によっては随分と簡略化できます。その場合には大胆さも必要になります。仮説を立てる場合にも言えることですが、どこまで単純化するかについてはセンスが必要になることも多くあります。俗にいう、「さじ加減」かもしれません。何通りかやってみて、最後は「こんなもんかな」という、思い切りで決めるしかないこともあります。Fig.4に示したデンドライト形状は単純すぎる、との批判をいただいたことがあります。しかし、大きな矛盾点なく、多くの事象を説明できますので、この単純化は適切であったと言えるのではないのでしょうか。

3.2 実験装置は自作する

実は、断面パターンの予測に3D-CADの利用を思いつく前には、発泡スチロールモデルによる確認を行っていました。発泡スチロール板を組み合わせて作ったデンドライトモデルを所定の角度に固定して、垂直に電熱線を動かして切断する自作装置です。切断した発泡スチロールモデルの一例をFig.10に示します。これはFig.9に示しました実際の組織写真のパターン、また3D-CADのパターンによく似ています。この装置が活躍したのはわずか半年弱でしたが、発泡スチロールモデルはイメージアップと確認のために大変役立ちました。

「きちんとした実験装置を自分で作りなさい」ということは私が入社した時に最初の上司であった中村泰先生から何度も、直接・間接に教えられたことです。さらに、「その実験装置ができれば、研究テーマは90%が終了したも同じである」

とも教えられました。ハードとしての実験装置であっても、ソフトとしての実験方法であっても、独自の方法を盛り込みなさい、ということだと思います。まだまだではありますが、少しでもその域に近づきたいと思って、今でも自作を心がけています。

4 さいごに —今後の展望—

主として凝固組織の見え方について私が今までに行ってきた解析について述べてきました。一見すると非常に複雑に見える組織パターンですが、その複雑さにはルールがあり、順番にひも解いてゆくといろいろなことが読み取れることが明

らかになってきました。例えば、デンドライトの並び方、成長方向、アーム間隔などです。この解析法を利用すれば、内部割れや表面割れが伝播しやすい粒界の特徴づけや鋳片表層部での三次元的な粒選択過程などをさらに進めることができ、これらの理解が一段と深まるものと思われます。また、凝固組織は凝固時に発生したマイクロ偏析のパターンとして認識できるため、凝固中～凝固後に変態するような合金系では凝固組織と二次組織との関係を解析する場合にも有効なツールとして利用できるものと考えられます。

さらに、凝固組織解析法は、分析技術などの評価技術やシミュレーション技術などと強く関連しています。これらを総合化することにより、凝固組織形成を能動的に制御できる日がきつと来ると信じ、凝固プロセス技術の発展に少しでも寄与したいと考えています。

参考文献

- 1) H.Esaka, Y.Kuroda, K.Shinozuka and M.Tamura : Tetsu-to-Hagané, 92 (2006) , 427.
- 2) Y.Kuroda, H.Esaka, K.Shinozuka and M.Tamura : Tetsu-to-Hagané, 92 (2006) , 432.
- 3) H.Esaka, M.Shirakawa, K.Shinozuka and M.Tamura : ISIJ Int., 48 (2008) , 264.
- 4) H.Esaka, A.Yoshimoto, M.Shirakawa, K.Shinozuka and M.Tamura : Tetsu-to-Hagané, 95 (2009) , 844.
- 5) H.Esaka, A.Yoshimoto, H.Mizuno, K.Shinozuka and M.Tamura : Tetsu-to-Hagané, 95 (2009) , 851.
- 6) H.Esaka, A.Yoshimoto, K.Shinozuka and M.Tamura : Tetsu-to-Hagané, 95 (2009) , 858.
- 7) M.C.Flemings : Solidification Processing, McGraw-Hill, New York, (1974) , 58.
- 8) W.Kurz and D.J.Fisher : Fundamentals of Solidification, Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, (1992) , 63.
- 9) H.Esaka : Ph.D. Thesis, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, (1986) 615.
- 10) R.W.Kraft : Solidification, American Soc. Metals, Metals Park, (1970) , 275.
- 11) M.C.Flemings : Solidification Processing, McGraw-Hill, New York, (1974) , 134.
- 12) H.Esaka, A.Yoshimoto, M.Shirakawa and K.Shinozuka : CAMP-ISIJ, 21 (2008) , 97.
- 13) H.Esaka, K.Tsuchida and K.Shinozuka : CAMP-ISIJ, 24 (2012) , 180.
- 14) H.Esaka, and K.Shinozuka : CAMP-ISIJ, 25 (2012) , 328.

(2014年4月28日受付)

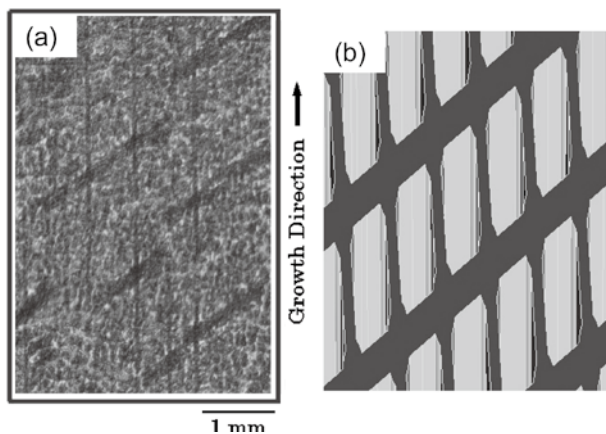


Fig.9 (a) Solidified structure of Al-20mass%Cu alloy.
(b) Cross section of dendrite model constructed by 3D-CAD.
 $\theta = 15^\circ$, $\Phi = 90^\circ$, $\beta = 13^\circ$.



Fig.10 Cut model for ghost lines using foamed styrene.
 $\theta = 15^\circ$, $\Phi = 90^\circ$, $\beta = 13^\circ$.