



アラカルト

若手研究者・技術者へのメッセージ-25

デンドライトと過ごした日々

Days Spending with Dendrites

大笹憲一 秋田大学
名誉教授
Kenichi Ohsasa



1 まえがき

私は2017年3月末に秋田大学を定年退職しました。この度、日本鉄鋼協会の編集委員会から「若手研究者・技術者へのメッセージ」の執筆依頼が有りました。歳だけは順調に取りましたが、若い人たちにアドバイス出来るほど自分が成長したとは到底思えないので困ったことになったと思えました。考えた末に私に出来ることとして自分がやってきた研究の過程を紹介することで、何か若い人達の参考になることもあろうかと思ひ執筆を引き受けることに致しました。

私は第一次石油ショックが起きた直後の1975年に北海道大学工学部金属工学科を卒業し、引き続いて1977年に大学院修士課程を修了しました。私の指導教官は金属、合金の凝固の研究をされていた高橋忠義教授です。私が大学院を修了した時期は石油ショックの影響が大きく尾を引いているときに、就職先を見つけるのがなかなか困難な状況でした。ところがひよんな事で私は高橋先生の研究室に助手として採用されることになりました。それが縁で、以来40年間にわたって主として合金の凝固プロセスに関する研究を行って参りました。私が今までに携わってきた研究をいくつかご紹介しますので、若い研究者・技術者の方々の参考になるようなことが有れば幸いです。

2 デンドライトとの出会い

北海道大学の構内の一角に「人工雪誕生の地」と書かれた六角形の雪の結晶をかたどった記念碑があります。北大教授であった中谷宇吉郎先生がウサギの毛の上に初めて人工的に雪の結晶を作ったことを記念したもので、名著「雪」¹⁾にその経緯が記されております。生成する様々な雪の結晶の形態を温度と水蒸気の過飽和度との関係で示した「中谷ダイヤグラム」は有名です。雪の結晶形態から上空の大気の状態が分かるために、中谷先生は「雪は天から送られた手紙である」と言われました。私はこの本を学生時代に読んで自然界で生成する結晶の複雑さに驚きました。雪の結晶は板状や柱状など

様々な形態を示しますが、その中に木の枝のような形態のデンドライト(樹枝状晶)があります。デンドライトの語源はギリシャ語で木を意味します。

大学で卒論、修論研究を行う過程で合金の凝固時に生成する結晶も雪と同様にデンドライト形態を示すことを知りました。雪は気相から固相への変態で、凝固は液相から固相への変態であり、変態時の自由エネルギー差が大きく異なります。合金固溶体の結晶成長形態は平滑界面、セル、デンドライトに変化しますが雪の結晶ほどの多彩な形態は示しません。しかし、合金が凝固するときにもデンドライト形態が出現すると知り大変驚きました。当時私が所属していた研究室には、大学としては珍しく15kgの鋼の溶解が可能な高周波溶解炉があり、鋼の鑄造実験が出来ました。鑄造後の試料を切断して手で研磨します。Al基合金などは研磨が比較的楽でしたが、15kgの試料から切り出した比較的大きい鋼の試片を手で研磨するのは大変な重労働で、磨き上げるのに何日もかかり腕の筋肉が付いてきました。実験研究とは肉体労働なのだつくづく思いました。苦勞して研磨した面を、酸などを含む腐食液で化学腐食するとデンドライトが見えるようになります。私は最初に試料の中にデンドライトが埋まっているものと勘違いしました。腐食するとデンドライトが見えるのはマイクロ偏析と呼ばれる溶質濃度の不均一が試料内に存在することにより、濃度差に応じて腐食の程度が変わるためです。この不均一濃度分布はデンドライトの形状に沿って生成するために、デンドライトが成長した痕跡が化学腐食により現れます。マイクロ偏析は凝固時の固相内拡散が不完全なために生じる現象です。私は、合金の凝固組織は通常の鑄造条件では非平衡で平衡状態図から予想されるものとはずれてくること、材料形成過程で拡散現象(特に固相内拡散)がとても重要であることが理解出来ました。拡散は講義では習ってはいましたが、その重要性が初めて理解出来ました。固相内拡散現象は難しく(特に多成分系では)、今でも完全に理解出来ているとは言えないかもしれませんが。

合金のデンドライトの形態(マイクロ偏析パターン)は凝固

後の材料特性を左右する大きな要因なので、デンドライトの成長の機構を理解し、形態を制御するための多くの研究が行われてきました。凝固後の試料のマイクロ偏析パターンを化学腐食で顕出してデンドライトを研究する手法は現在でも重要ですが、良く言われる「死んだイカ」を調べて「生きたイカ」の状態を想像するようなものだと批判があります。そこで、透明有機物質の凝固過程を光学顕微鏡で観察²⁾する、凝固過程の合金試料の表面をレーザー顕微鏡で観察³⁾するという直接観察の手法が発達しました。さらに近年、放射光を用いて合金のデンドライト成長を直接観察できるようになり⁴⁾、合金のデンドライト成長に関する理解が急速に進んでいます。

3 過冷凝固

通常、デンドライトの形態は細かい方がマイクロ偏析の程度が少なく、材料特性が向上するので、デンドライトを微細に制御する方法が研究されてきました。凝固組織を細かくする方法の一つとして過冷凝固があります。私が修士課程で高橋忠義先生から指示されて行った研究は鋼の過冷実験です。高周波溶解炉で15kgの鋼を溶かし、冷やし金を挿入して急冷し、過冷させることを試みました。しかしこの方法では大きな質量の溶鋼を過冷させるのは困難です。ここで学生時代に習った核生成に関する知識が重要になります。凝固が開始するためにはまず結晶の核生成が必要です。通常の凝固では溶湯中に存在する不純物固体粒子等の上で核生成が生じる異質核生成(不均一核生成)が生じます。そこで、溶鋼中から異質核物質を除去すればゆっくり冷却しても溶鋼は過冷することになります。従来溶鋼中から異質核物質を取り除く方法としてガラススラグ法⁵⁾が良く用いられてきました。しかしこの方法では一般に溶解-凝固をある程度繰り返す必要がありました。私は助手になってから、より簡便に溶鋼を過冷させる方法を研究することになり、高橋忠義先生の指示で溶鋼に希土類元素(REM)を添加する方法を技官の方と学生たちとともに試みることになりました。その結果溶鋼を過冷凝固させることにより、凝固組織を大きく変化させることが出来ました⁶⁾。この研究については高橋忠義先生がふえらむに寄稿されています⁷⁾。過冷凝固の際に凝固は平衡状態図の液相線温度では開始しません。また生成する相は平衡相ではなく、準安定相が生じる場合も有ります。過冷凝固の研究を通じて、熱力学は材料科学にももちろん重要ですが、実際は平衡からずれているのが普通なのだとすることがマイクロ偏析と同様にさらに良く認識することが出来ました。また異質核生成を勉強する上で、異質核物質と凝固する物質との間の結晶構造の関係が重要であり、結晶学の知識も重要であることが理解出来ました。

その後、我々はAl基合金溶湯の過冷凝固についても研究を

行いました。急冷法、ガラススラグ法、溶融塩で試料を覆う方法などいろいろと試しましたが、大きく過冷させることが出来ませんでした。私はAlの酸化物(Al_2O_3)それ自身が極めて有効な異質核物質になるのではないかと考えて、Al基合金の溶湯を溶融塩中で分散させて、各液滴の過冷度を測定し、さらに凝固後の各粒子内の異質核物質を調査しました。残念ながら私の能力不足でAl基合金の異質核物質に関してははっきりしたことが分からず、大きな過冷度を得ることは出来ませんでした。この研究は論文としてまとめることが出来ず、今でも核生成現象は難しいなというのが感想です。ただ私はこの過冷凝固の研究を通じて必要に迫られて勉強し、実験研究を進める上での経験を積むことが出来たと考えています。

4 コンピュータとの出会い

私が助手になったばかりの頃、我々の研究室では「二重鋳込み法」という新しい鋳造プロセスの研究を行っておりました。この方法はまず、最初に合金溶湯(一次溶湯)を鋳型に鋳込みある程度凝固が進行した後に、完全液相あるいは半凝固状態の二次溶湯を鋳込んでデンドライトを細かくするというものです。さらに、一次試料インゴットの凝固過程で芯部の未凝固溶湯を抜き、異種二次合金溶湯と置換することにより、複合材料を製造することも試みました。ここで、二重鋳込みプロセスでの伝熱過程を計算し、二次鋳込みによる一次凝固層の溶解量を求め、複合層の接合状況を予測する必要が生じました。伝熱学に関してはフーリエの法則など、学生時代に一応基礎を講義で習ってはいましたが良く理解出来て居らず、そこで、伝熱学の勉強を始めました。その結果、凝固を伴う伝熱では凝固潜熱が発生するために基礎伝熱方程式が非線形となり、ステファン問題と呼ばれて解析的に解くのが非常に難しい問題になることを知りました。このような非線形問題を解くには、コンピュータを利用した数値計算が必要だということを初めて知りました。そこで当時日立製作所に居られた新山英輔先生(後に東北大学教授)が「鋳物」に書かれた凝固伝熱の数値計算に関する解説を読みました。これは非常に分かり易く、私のように数学が得意でない人間でもやれそうだと感じました。しかし、当時パソコンはまだ登場して居らず、コンピュータに接する機会はほとんどなかった時代です。近くにあつて使えるコンピュータは、北海道大学内の計算機センターにあつた大型計算機だけでした。そこでFORTRANを勉強してプログラム作りにかかりました。新山先生の解説には実際のプログラムは掲載されていなかったもので、機械工学の本に記載されていた拡散のプログラム(拡散と伝熱の基礎方程式は同じ形をしています)を参考にしてプログラムを書き上げました。この当時の大型計算機はカード

1枚にプログラムコード1行を、穴を空けることによって記録していました。そのため、長いプログラムの場合、重いカードの束を抱えて計算機センターに行く必要がありました。私が書いた初めての200行程度のFORTRANプログラムをカードリーダーで読み込ませ大型計算機で走らせると、文法エラーは1行だけでした（このことをずっと学生達に自慢していました）。しかし、出てきた計算結果はめちゃくちゃなものでした。FORTRANの文法には間違いは有りませんでした、計算アルゴリズムが間違っていました。その後何日か計算機センターに通い、ようやくまともな計算結果が出てきました。数値シミュレーションにより任意の鑄込み温度と組成の組み合わせで接合層の溶着性を解析することが出来、実験結果とも良く一致する結果を得ることが出来ました。この結果はコンピュータの凝固解析への応用の大きな可能性を私に感じさせてくれました。現在では凝固伝熱シミュレーションの優れた商用ソフトが多く普及し鑄造方案に応用されていますが、当時は自分で作るしかなく、この時の経験がその後の研究に大変役に立ちました。以来、学生達と共にコンピュータシミュレーションを応用した凝固プロセスの研究を行ってきましたが、初めて自分で書いたプログラムが動き、計算結果が出てきた時の喜びを今でも思い出すことが出来ます。

5 凝固組織形成シミュレーション

凝固プロセスの数値シミュレーションは、前述の潜熱発生を考慮した凝固伝熱シミュレーションが最初に発達しました。続いて、鑄型内での溶湯の流動現象に関する解析が可能になりました。その後、凝固組織予測の試みが始まりました。鑄造材の組織予測が可能になれば、目的とする凝固組織を得るための鑄造方案を事前の計算機シミュレーションにより作成することが出来るので、鑄造工程全体の時間と費用が大きく削減されると思い、凝固組織形成シミュレーションに大変興味を抱きました。

最初に凝固時のマクロ結晶粒組織形成シミュレーションが発達しました。この方法はモンテカルロ法とセルオートマトン法に大別されます。物質科学で用いるモンテカルロ法は、乱数に基づきエネルギーのより小さい状態を探索するもので、粒成長の場合粒界エネルギーが減少する成長方向を、乱数を用いて確率的に探索します。このモデルに凝固開始時の核生成頻度を組み込むために液相の過冷度が必要となり、そのために鑄塊内の温度分布を計算する必要がありました。鑄塊内の温度場の計算は熱伝導方程式を差分法で計算し、伝熱計算用の比較的大きいメッシュの中にモンテカルロ法用のより細かいセルを配置します。これにより、各セルは温度を得ることが出来ます。ここで、以前に行った凝固伝熱シミュ

レーションの経験が役に立ちました。モンテカルロ法と伝熱計算の連成で実際の凝固結晶粒組織に類似した組織を作り出すことが出来ました。コンピュータシミュレーションで凝固組織を予測することに大きな期待を持ちました。この研究を、たまたま研究室を訪問していたアメリカの研究者に紹介したところ、同じような研究をしている人がいるとのことで、1993年にアメリカのフロリダで開催された凝固・溶接のワークショップで発表することになりました。この時、同じワークショップでスイス連邦工科大学のRappaz先生が凝固結晶粒の形成シミュレーションの研究を発表して居られました。Rappaz先生方のモデルは、デンドライト結晶の優先成長方位とデンドライト成長理論に基づく成長動力学を取り入れたセルオートマトン法⁸⁾でした。

Rappaz先生方のモデルはモンテカルロ法と比較して、よりクリアな結晶粒が出来たので、その後この方法を使ってみることにしました。0.1m×0.1mの正方形銅製鑄型にAl-5mass% Si合金溶湯を普通鑄込みした試料のマクロ組織予測を試みました。しかし、実験の試料の組織とシミュレーション結果は一致しませんでした。この原因は凝固時の結晶核生成現象を正確に考慮することが出来なかったからです。鑄造時に過冷液相中に新たに結晶が生成する機構として次のものが考えられています。

1) 過冷融液中や鑄壁での異質核生成、2) 鑄壁近傍での結晶増殖 (Big Bang)、3) 溶湯流動下でのデンドライトの分断遊離、4) 溶湯表面での核生成 (Showering)

このような複雑な結晶生成現象を完全に組み入れたシミュレーションモデルの開発が難しかったのです。取りあえず、インゴットの普通鑄込み条件では1)の異質核生成と2)の鑄壁近傍での結晶増殖 (Big Bang) が最も重要になると考え、さらに遊離した結晶が結晶の融点より過熱した液相領域にさらされると再溶解するモデルを考えてシミュレーションを行いました。その結果、溶湯の過熱度を変えた時のマクロ組織変化をなんとか再現することが出来ました⁹⁾。以上の研究を通して実感したことは、事前に凝固マクロ結晶粒組織をコンピュータシミュレーションで予測することはまだまだ困難であるということです。しかし、実際の組織をシミュレーションで再現することにより、凝固組織形成の機構を理解できるということが凝固シミュレーションの大きな利点だと思いました。

マイクロレベルでのデンドライト成長形態をシミュレート出来る方法として、1990年代半ば頃からフェーズフィールド法が急速に発達しました。東大の鈴木先生にこの方法を紹介していただき、また当時北大にフェーズフィールド法の開発者の一人である小林亮先生が居られたので教えていただき試してみると、複雑なデンドライト形状が簡単に再現でき、感動したのを覚えています。今まで実験と理論でしか研究できなかったデンドラ

イトに関して、コンピュータシミュレーションが大きな力を発揮すると感じました。現在フェーズフィールド法はさまざまな分野に用いられています。しかしデンドライト組織を対象とした場合、計算時間がかかることが欠点で、極めて小さい領域で、極めて短い時間での少数のデンドライトの成長しか取り扱えず、マクロ凝固結晶粒組織を扱うのは不可能でした。

私は2009年に秋田大学に異動しましたが、引き続き凝固組織形成シミュレーションの研究を学生達と進めました。2009年～2012年にかけて、鉄鋼協会の高温プロセス部会が主体となった「マイクロ・マクロ偏析制御」研究会に参加する機会を得ました。マクロ偏析の生成原因は、デンドライト間隙の合金元素や不純物元素が濃化した液相が、熱と溶質対流、凝固収縮流等により長範囲を移動することによります。液相流動を抑制する方法の一つとして、デンドライト形態を緻密にし、デンドライト間液相の流動抵抗を高める方法があります。デンドライトを緻密にする方法として急冷や高過冷度凝固などが考えられますが、添加元素によるデンドライト形態制御が最も実用的な方法と思われます。しかしながら、デンドライト形態におよぼす添加元素の影響をすべて実験により調査することは、時間とコストの両面で大きな負担となるので、フェーズフィールド法により予測出来ないかと考えました。Fe-C合金に第三合金成分 (Cr, Mn, Mo, P, Si, V, W) を加えた合金のデンドライト形態をフェーズフィールド法で計算すると、添加元素の違いによってデンドライトの形態に差が現れました¹⁰⁾。コンピュータシミュレーションの結果の妥当性を検討する上で、実験結果との比較は大変重要です。実験結果と比較しないで、ただ計算しただけでは単なる自己満足に終わります。残念ながら、この時には鋼の溶解凝固実験を行う環境が大学内で整って居らず、実験を行うことが出来ませんでした。しかし、フェーズフィールド法のデンドライト研究への有効性を感じさせてくれました。

我々はさらに、デンドライトの形態を定量的に評価できるパラメータについて研究を行いました。デンドライトの形態を制御するためには、デンドライトの形態を定量的に評価することが必要だと考えたからです。従来デンドライト形態を定量的に表現するパラメータとしては、一般にデンドライトアーム間隔が用いられてきました。高温プロセスの偏析研究会ではデンドライトのフラクタル性に関心が生じておりました。そこでフラクタル物理について勉強しました。フラクタルには図形をx方向とy方向に均等に拡大すると同じ図形が現れる「自己相似フラクタル」と、図形に異方性がある「自己アフィンフラクタル」があります。フェーズフィールド法でデンドライトのフラクタル特性を調査した結果、デンドライトは自己相似フラクタルとみなしても差し支えない事が分かりました¹¹⁾。フラクタルの物理を完全に理解出来ているとは

到底思えません、研究には絶えず新しい知識を勉強する必要があることを改めて感じました。

6 おわりに

私が凝固プロセスの研究を行ってきて感じたのは、凝固プロセスは熱移動と物質移動を伴う複雑な現象で、結晶学、熱力学 (場合によっては非平衡熱力学)、伝熱学、拡散、流体力学、材料力学等の幅広い領域を含むために、非常に多くの知識が必要になり、その度に勉強が必要になると言うことです (もちろん他の分野の方々も自分の専門領域は大変難しいと思って居られるでしょう)。月並みな意見ですが、若い研究者・技術者の方には今後の研究生活で分からない事がたくさん出てきて、そこで以前に習った教科書を引っ張り出して勉強し、そこで初めて理解に至ることもあると思います。また新しい分野を勉強する必要性に迫られるでしょう。私の研究過程はコンピュータが急速に発達する過程に重なり、凝固プロセスを研究する上で、実験とシミュレーションの組み合わせの有効性を非常に実感してきました。その点で大変ラッキーだったと思いますし、コンピュータによる数値計算を勉強出来たことは楽しかったと思います。最近では並列計算機やGPGPU計算により極めて大規模な計算が可能になっています。また凝固の直接観察の実験技術も非常に進歩しています。このような恵まれた環境が若い皆さんの研究にますます寄与していくことを期待しております。

参考文献

- 1) 中谷宇吉郎：雪，岩波新書，東京，(1938)
- 2) 江阪久雄：鉄鋼の凝固，学振19委凝固プロセス研究会編，(2015)，126.
- 3) 柴田浩幸：鉄鋼の凝固，学振19委凝固プロセス研究会編，(2015)，121.
- 4) 安田秀幸：鉄鋼の凝固，学振19委凝固プロセス研究会編，(2015)，115.
- 5) G. L. F. Powell and L. M. Hogan : J. Inst. Met., 93 (1964-65), 505.
- 6) 高橋忠義，大笹憲一，田中順一：鉄と鋼，74 (1988)，1601.
- 7) 高橋忠義：ふえらむ，16 (2011)，286.
- 8) M. Rappaz and Ch.-A. Gandin : Acta Metall., 41 (1993)，345.
- 9) T. Akagiri, Y. Natsume, K. Ohsasa and K. Matsuura : ISIJ Int., 48 (2008)，355.
- 10) 菅原諒介，伊藤利久，棗千修，大笹憲一：鉄と鋼，99 (2013)，126.
- 11) 畑山匠，棗千修，大笹憲一：鉄と鋼，103 (2017)，695.

(2018年9月3日受付)