

令和元年5月17日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04541

研究課題名(和文) 固液界面物性の新奇異方性の学理開拓と新規凝固組織制御法

研究課題名(英文) Novel anisotropic behavior of solid-liquid interfacial property and the related microstructure control

研究代表者

大野 宗一 (Ohno, Munekazu)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：30431331

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属材料の凝固におけるデンドライトの優先成長方位が合金濃度に依存するという新奇の現象が、多様な合金系において生じることを実験研究によって明らかにした。そして、そのメカニズム解明のための熱力学解析と原子シミュレーションを実施するとともに、組織形成シミュレーション法のフェーズフィールド・モデルを発展させ、そのシミュレーションによって、組織形態の多様性を総括する形態マップを構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在までの凝固工学では、結晶の優先方位は結晶構造のみで決まることが想定されてきた。本研究の学術的意義は、優先成長方位遷移現象が多様な合金系でも発現することを解明したことにより、界面物性の濃度依存性という今までの学理に考慮されてこなかった因子の重要性を示したことである。結晶の優先成長方位は、デンドライトの幾何学的特徴や競合成長における配列の対称性等を決定するため、凝固組織のサイズ・形態、そして偏析にまで影響を及ぼすことから、金属材料製造プロセスにおける凝固組織制御の高精度化につながる知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：In this study it was elucidated by means of solidification experiments that solidification in several alloy systems involves orientation transition phenomena where preferential growth direction of crystal depends on the alloy concentration. The thermodynamic analysis and atomistic simulations were carried out to understand the mechanism. The phase-field model for describing this phenomenon was developed and utilized for constructing orientation selection map by which one can understand a versatility of dendrite morphology associated with the transition phenomenon.

研究分野：計算材料科学

キーワード：凝固組織 界面物性 デンドライト フェーズフィールド法 分子動力学法

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

合金凝固におけるデンドライト組織の形成過程の理解と制御は凝固工学における中心的課題である。デンドライトは、固相が特定の結晶方位（優先成長方位）に成長した結果として形成する。この優先成長方位は、凝固粒の結晶方位・サイズ・形態からミクロ・マクロ偏析にまで影響を及ぼす凝固現象の基礎因子である。ここで重要な点は、現在の凝固工学は、優先成長方位が結晶構造のみによって決まることを前提にして構築されてきたことである。例えば、fcc や bcc 等の立方晶では $\langle 100 \rangle$ が優先成長方位である。

優先成長方位は、固液界面物性の異方性、特に固液界面エネルギーの異方性によって決定される。立方晶系の固液界面エネルギー、 γ は以下のように与えられる。

$$\gamma(\theta, \phi) = \gamma_0(1 + \varepsilon_1 K_1(\theta, \phi) + \varepsilon_2 K_2(\theta, \phi)) \quad (1)$$

ここで、 θ 、 ϕ は結晶中の方位を極座標系で表したときの二つの角度座標、 γ_0 は固液界面エネルギーの平均値、 K_1 と K_2 は球面調和関数からなる関数である。ここで、 ε_1 と ε_2 の大きさが優先成長方位を決定するパラメータであり、ここでは共に異方性強度と呼ぶ、 ε_1 が支配的なときは $\langle 100 \rangle$ 方向にデンドライトが優先成長し($\langle 100 \rangle$ 成長)、 ε_2 が支配的なときは $\langle 110 \rangle$ 方向にデンドライトが成長する $\langle 110 \rangle$ 成長が生じることになる。従来、この異方性強度は、結晶構造のみで決定されることを仮定・想定されてきた。具体的には、fcc 固溶体合金では常に ε_1 が支配的であり、 $\langle 100 \rangle$ 成長することが想定されてきた。ところが、この想定を覆す知見が海外のグループによって報告された[1]。Al-Zn 合金の凝固において、Al 固溶体は fcc 構造であるため、初晶 Al デンドライトの優先成長方位は $\langle 100 \rangle$ である。しかし、Al 固溶体デンドライトの優先成長方位が、Zn 濃度の増加とともに $\langle 100 \rangle$ から $\langle 110 \rangle$ に遷移することが鑄造実験によって明らかにされた[1]。つまり、優先成長方位は濃度に依存する。言い換えれば、界面物性の異方性は濃度依存性を有する。

しかし、現在のところ、この現象が他の合金系でも生じるのか否かについては十分な調査が実施されていない。また、この現象を支配するのは、界面エネルギー異方性の濃度依存性であるが、それを高精度に実測・計算するのは現状不可能である。つまり、実質的に、この現象を予測・記述する手段が存在しない。さらに、優先成長方向が $\langle 100 \rangle$ のみであったとしても、凝固組織は凝固条件に応じて多様な形態を呈するため、優先方位遷移現象が起こる場合には、今までに想定・理解・整理をされてこなかった多様な凝固形態が存在することになり、凝固組織制御法に新しい展開が生じることが期待される。したがって、この現象によって生じる凝固組織の多様性の解明とそれを利用した新たな凝固組織制御法の開発が期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的は、金属材料の凝固におけるデンドライト優先成長方位の遷移現象を解明することである。具体的には、下記(1)~(3)に対応する以下の三つの課題を実施した。

課題(1): Al-Zn 合金以外の合金系における遷移現象発現の解明 (現象普遍性)

課題(2): 優先成長方位の遷移を支配する accessible parameter の解明 (支配因子解明)

課題(3): 遷移現象によって生じる凝固形態の解明と新しい組織制御法の発展 (組織制御)

3. 研究の方法

本研究は、合金凝固における優先方位遷移現象の解明とこれに関わる凝固学理の発展を目指し、(1)現象普遍性の解明、(2)現象支配因子の特定、そして(3)この現象を利用した組織制御法の発展、の三つの課題を実施した。それぞれの方法を以下に説明する。

課題(1)では、二元系の Cu 合金、Al 合金、Ni 合金における fcc 固溶体デンドライトの優先成長方位に対する添加元素の影響を系統的に調査した。まず、Bridgman 型一方向凝固装置を用い、これらの合金の一方向凝固材を作製し、温度勾配の方向に垂直な断面のシリアルセクションングから、デンドライト 1 次枝の成長方向を試料座標系において測定した。そして、観察断面の EBSD 解析から結晶方位を特定し、それを 1 次枝の成長方向と比較することで、デンドライト 1 次枝の成長方位を決定した。対象とする濃度範囲は、それぞれの合金において、初晶として fcc 固溶体が晶出する範囲である。

課題(2)では、遷移現象を特徴付ける物理量の解明を行った。まず、測定が難しい ε_1 と ε_2 に代わる簡便な量を明らかにすることを目的に、課題(1)の結果と相関が存在する物理量を、主に熱力学計算方法の CALPHAD 法をベースに調査した。さらに、本研究では原子シミュレーションの方法である分子動力学法(MD)から合金の ε_1 と ε_2 を算出する新しい方法を開発した。純金属を対象としたときには、Capillary Fluctuation Method(CFM)や Cleaving Technique (CT)を使えば、平衡界面をシミュレートすることで、MD から ε_1 と ε_2 を算出可能である。しかし、合金系では、固相内の拡散を十分に生じさせるほど計算することはコストの観点から不可能であるため、これらの方法を直ちに用いることが難しかった。Monte Carlo 法を使うことで固溶体状態を再現して計算することも可能であるが、本研究では、拡散対法という新しい方法を開発した。

課題(3)では、遷移現象に伴う組織形態の変化を系統的に調査するために、まずそのシミュレーション解析を可能にする高精度フェーズフィールド・モデル (定量的フェーズフィールド・モデル) の開発を実施した。ミクロ偏析の解析等により、その妥当性を検証後、種々の異方性強度において如何なる成長形態が現れるのか、系統的な計算を実施した。

4. 研究成果

(1) Cu-Zn における遷移現象の発現

Al-Zn 合金以外の合金系における遷移現象の有無を調査した。まず、Al-Zn 合金と同様に、fcc 固溶体が広い濃度範囲で初晶として晶出し、純金属の安定相が fcc と hcp の組み合わせである Cu-Zn 合金を対象として解析を行った。図 1 に示したのは、Cu-Zn 合金で調査した結果である（赤色のプロット）。横軸は、Zn 濃度、縦軸は柱状デンドライト組織の一次アームの成長方位とその結晶の<100>との角度差である。縦軸の値が 0 のときは、通常の<100>成長、45°のときは<110>成長したことを意味する。ここに示すように、Cu に Zn を添加することで、fcc 固溶体が初晶として晶出しているにも関わらず、その優先成長方位は、<100>から<110>に遷移した。比較のため、図 1 には Al-Zn 合金のデータ[1]も示している。Cu-Zn 合金は、Al-Zn 合金よりも低濃度で遷移が開始し、<110>成長することが分かる。

上記の通り、Cu-Zn 合金においても新奇現象が生じることが明らかになり、それは Al-Zn 合金よりも低濃度で生じることが明らかになった。この現象の理解のため、図 2 に fcc と hcp 構造及び各結晶構造におけるデンドライトの優先成長方位を示した。さらに、hcp の(0001)の原子配列が fcc の(001)の配列と等価であることを示している。Hcp の優先成長方位は<11-20>であることが報告されているが、これは fcc の(001)でみると fcc の<110>に相当することが分かる。この事実から、fcc 固溶体が成長する際に、hcp が相対的な安定性が増すことで、<110>成長のしやすさが増加する、という仮説を立てた。この仮説に基づけば、下記で定義される fcc と hcp の自由エネルギー差が遷移現象と相関を持つことになる。

$$\Delta G_c = G_{hcp}(x_{fcc}, T_s) - G_{fcc}(x_{fcc}, T_s) \quad (2)$$

ここで、 G_{hcp} と G_{fcc} は、それぞれ hcp 固溶体、fcc 固溶体の自由エネルギーである。 x_{fcc} は fcc 固溶体の固相線温度における fcc 固溶体の濃度、 T_s は fcc 固溶体の固相線温度である。式(2)の自由エネルギー差を CALPHAD 法により計算した。その結果を図 3 に示す。Cu-Zn 合金、Al-Zn 合金共に Zn 添加と共に ΔG_c が減少していることが分かる。さらに、Cu-Zn 合金の方が、減少量が大きい。この ΔG_c の挙動は、図 1 に示した成長方位の遷移挙動と相関がある。

上記の通り、成長方位遷移現象は Al-Zn 合金のみならず、Cu-Zn 合金でも生じることが本研究で明らかになった。さらに、これらの合金の遷移挙動は ΔG_c と相関があることが示唆された。そこで、 ΔG_c をもとに遷移現象が起こり得る合金系の候補を調べ、Cu-Al 合金の Cu-rich 固溶体の成長方位、Co-Ni 合金の固溶体の成長方位を調査した。その結果、これらの合金においても遷移現象が生じることが示された。一方で、 ΔG_c がそれほど大きく変化しない Ni-Cu 合金では、遷移現象は生じないことも示された。つまり、本研究で、遷移現象は Al-Zn 合金に限らず、他の多くの合金系でも生じ得ること(課題(1)の成果)、そして ΔG_c に基づいてその発現の予測が可能であることが示唆された(課題(2)の成果)。また、より統一的で定量的に成長方位を予測する指標についても検討したが、それに関しては今後さらなる検討が必要である。

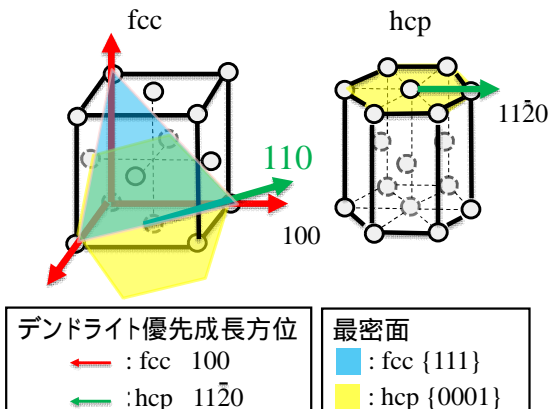


図 2 結晶構造とデンドライト成長方位の関係

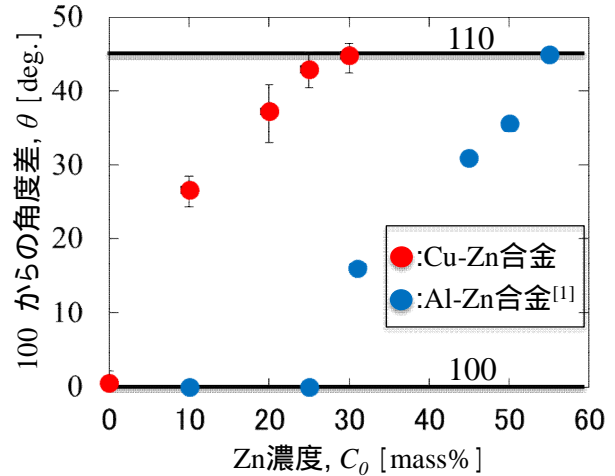


図 1 デンドライト優先成長方向と<100>のなす角度と Zn 濃度の関係

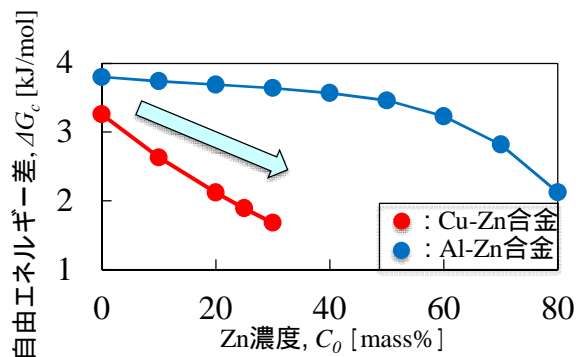


図 3 fcc と hcp の自由エネルギー差の Zn 濃度依存性

(2) MD による合金の異方性強度の計算

既述の通り、本研究では原子シミュレーションの方法である分子動力学法(MD)から合金の ε_1 と ε_2 を算出する新しい方法を開発した。重要な点は、合金系の界面物性を計算する際には、十分に拡散が生じた後の固相と液相の界面を対象とする必要が有る点である。しかし、通常のMDでは固相内拡散を十分に再現することは計算コストの観点から難しい。そこで、本研究では固相内拡散を必要としないで平衡の固液界面を再現する方法を開発した。まず、MC等などを用いてあらかじめ固溶体状態を再現した固相の原子系を用意する。そして、それよりも高濃度の組成を有する液相を用意し、これらの固相と液相の拡散対をつくる。その後、NPH(原子数、圧力、エンタルピー一定)アンサンブルで保持し、固相の溶解をシミュレートする。このとき、液相中では拡散が十分に生じるため、溶解が止まった時には、あらかじめ設定した固相濃度と平衡する液相が形成される。つまり、合金系で平衡の固液界面が再現されることになる。本研究では、この方法を拡散対法と呼ぶ。この拡散対法で得られた平衡の固液界面に対して、CFMを行うことで界面物性を求めた。その例を以下に記す。

表1 計算に用いたLJポテンシャルのパラメータと各純物質の密度と融点の計算結果

	E [eV]	σ [Å]	密度 [g/cm ³]	融点 [K]
原子A	0.18	2.35	7.69	1290
原子B	0.15	2.09	10.9	890

簡便のため、レナードジョーンズ形の原子間ポテンシャルを用い、A-B二元系のモデル合金を対象とした。表1に示したのは、その計算に用いたLJポテンシャルのパラメータと、純物質Aおよび純物質Bの密度と融点の計算結果である。上記の拡散対法を使えば、状態図が計算可能であり、A-rich側の平衡状態図をMDから計算した結果を図4に示す。液相線勾配は負であり、分配係数も1よりも小さな合金系であることが分かる。そして、拡散対法から得られた平衡の固液界面に対してCFMを行い、界面エネルギーを求めた。その結果を表2に示す。

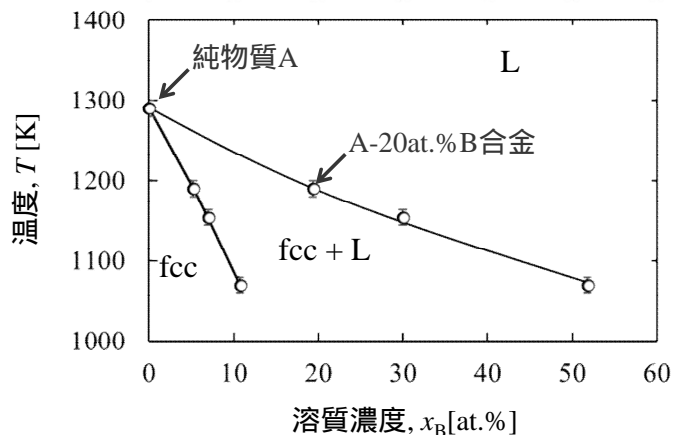


図4 MDから計算したLJ系モデル合金の平衡状態図

表2 LJ系モデル合金のfcc固溶体の固液界面エネルギー

	固液界面エネルギー, $\gamma(n)$ [10^{-3} J/m ²]			
	(100)	(110)	(111)	平均値, %
純物質A	197	193	187	192
A-20at.%B合金	122	119	114	117

表2には、純物質AとA-20at%B合金の結果を示しており、それぞれの(100)、(110)、(111)面の固液界面エネルギーと γ_0 の値を示した。いずれの場合も、(100)の界面エネルギーが最大で、(111)が最小であり、通常のfcc固溶体の傾向を示している。そして、純物質Aに溶質Bを添加することで、 ε_1 および ε_2 が変化することが示された。そして、このモデル合金においては、溶質Bを添加することで ε_1 がより支配的にある傾向が示された。

以上のように、本研究では、合金系における固液界面エネルギーとその異方性を計算する新しい方法の開発を実施した(課題(2)の成果)。

(3) 定量的フェーズフィールド法の開発と組織形成シミュレーションによる形態マップの構築

既述の通り、 ε_1 と ε_2 は一般に濃度依存性を有し、多様な合金系で ε_2 が支配的な<110>成長モードが発現することが本研究で示された。凝固組織の形態は、これらの異方性強度に強く依存することに加えて、過冷度、冷却速度、温度勾配等の凝固条件によっても大きく変化する。つまり、実プロセスでは、異方性強度の変化に伴って極めて多様な形態が出現しえる。凝固組織制御のためには、その形態変化を適切に理解する必要が有る。一方で、観察された凝固組織形態から、異方性強度の値を推定するような逆問題的なアプローチも将来的には必要と考えられる。

そこで、本研究では組織形成シミュレーションを用いて、 ε_1 と ε_2 の値を系統的に変化させ、凝固組織の形態マップを作成することを試みた。このためには、まず組織形成シミュレーション法の開発が必要であり、本研究では、二つの異方性強度を考慮でき、かつ固相内拡散の影響と温度場の影響を考慮できる定量的フェーズフィールド法の開発を行った。その定量的フェーズフィールド法を用いて、モデル合金の等温凝固計算を行い、形態マップを作成した。その結果を図5に示す。分配係数を $k = 0.1$ 、無次元過飽和度を $u_0 = 0.4$ としたときの結果であり、縦軸に、横軸に ε_2 をとっている。赤いプロットは通常の $\langle 100 \rangle$ 成長モードが現れた点、青のプロットは $\langle 110 \rangle$ 成長モードが現れた点を示している。図の左上部は $\langle 100 \rangle$ 成長モード、右下部に $\langle 110 \rangle$ 成長モードが現れている。そして、その中間では多くの枝分かれが生じる hyperbranched モードが生じることが分かった。さらに、その hyperbranched モードは、 $\langle 100 \rangle$ -like hyperbranched モードと $\langle 110 \rangle$ -like hyperbranched モードに分割された。つまり、等軸晶凝固においては、 ε_1 と ε_2 の値に応じて、四種類の成長モードが生じ得ることが示された。さらに、これらの成長モードの領域を隔てる境界は、 k と u_0 に依存して変化することも本研究で明らかになった。本研究では、この解析を一方向凝固に拡張し、柱状 dendrait 組織の形態マップの作成も行った。柱状 dendrait 組織では、海藻状組織や傾斜した $\langle 100 \rangle$ 成長モードの存在が示されるなど、さらに形態に多様性が現れた。

上記の通り、本研究では、組織形成シミュレーションをベースに異方性強度の変化に伴う形態マップの構築を行った。このマップは、異方性強度の濃度依存性を利用した新しい凝固組織制御法の発展において重要な情報を提供するものと期待される。

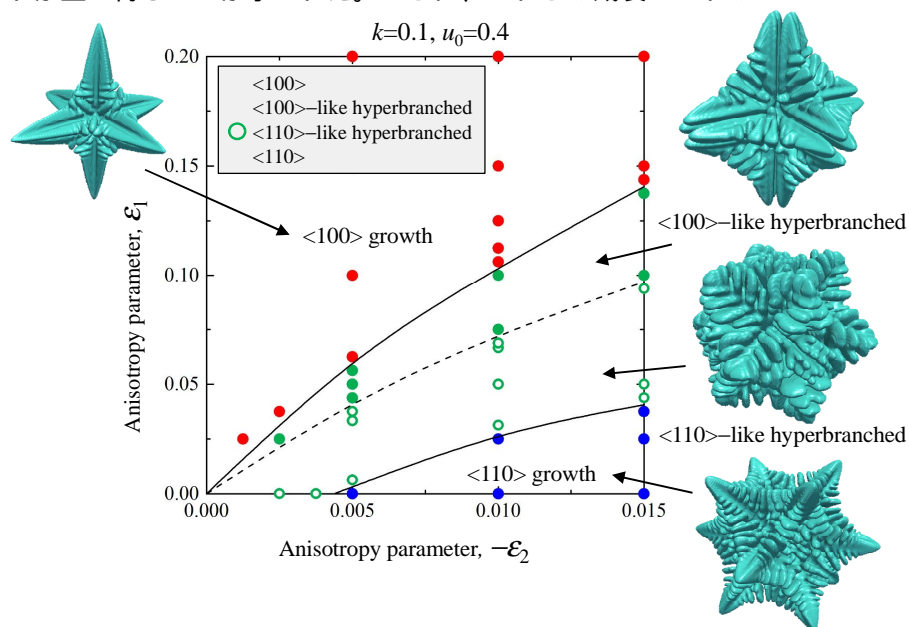


図5 定量的フェーズフィールド・シミュレーションによって構築したモデル合金の等軸晶凝固における dendrait 形態マップ (G. Kim, et al, Comput. Mater. Sci., 162 (2019), 76)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

- (1) G. Kim, T. Takaki, Y. Shibuta, S. Sakane, K. Matsuura, M. Ohno,
“A parametric study of morphology selection in equiaxed dendritic solidification”,
Computational Materials Science, 162 (2019), 76-81. (査読有)
- (2) M. Ohno, M. Yamashita, K. Matsuura,
“Importance of microstructural evolution on prediction accuracy of microsegregation in Al-Cu and Fe-Mn alloys”,
International Journal of Heat and Mass Transfer, 132 (2019), 1004-1017. (査読有)
- (3) Y. Shibuta, M. Ohno, T. Takaki,
“Advent of Cross-Scale Modeling: High-Performance Computing of Solidification and Grain Growth”,
Advanced Theory and Simulations, 1 (2018), 1800065. (査読有)
- (4) M. Ohno, T. Takaki, Y. Shibuta,
“Numerical testing of quantitative phase-field models with different polynomials for isothermal solidification in binary alloys”,
Journal of Computational Physics, 335 (2017), 621-636. (査読有)
- (5) M. Ohno, T. Takaki, Y. Shibuta,
“Variational formulation of a quantitative phase-field model for nonisothermal solidification in a multicomponent alloy”,
Physical Review E, 96 (2017), 33311. (査読有)

〔学会発表〕(計 15 件)

- (1) 金根佑、高木知弘、坂根慎治、澁田靖、松浦清隆、大野宗一、”優先成長方位の遷移に伴う一方向凝固組織の形態変化のフェーズフィールド・シミュレーション“、日本金属学会 2019

- 年春期（第164回）講演大会, 2019.
- (2) G. Kim, T. Takaki, K. Matsuura, M. Ohno, “Quantitative phase-field simulations for solidification microstructure with different preferred growth direction”, The 13th World Congress in Computational Mechanics (WCCM 2018), 2018.
 - (3) G. Kim, M. Ohno, T. Takaki, Y. Shibuta, K. Matsuura, “Phase-field simulation for morphological change of solidification structure with transition in preferred growth orientation”, 55th Annual Technical Meeting of the Society of Engineering Science (SES2018), 2018.
 - (4) M. Ohno, T. Takaki, Y. Shibuta, “Quantitative phase-field modelling and simulations of alloy solidification with two-sided asymmetric diffusion”, 55th Annual Technical Meeting of the Society of Engineering Science (SES2018), 2018 (Invited).
 - (5) M. Ohno, T. Takaki, Y. Shibuta, “Variational Formulation of a Quantitative Phase-field Model for Non-isothermal Solidification in Multi-component Alloys and its Applications”, TMS 147th Annual Meeting & Exhibition, TMS 2018, 2018.
 - (6) G. Kim, M. Ohno, K. Matsuura, “Phase-field simulation of morphology of equiaxed dendrite for different preferred growth directions”, The 10th Pacific Rim International Conference on Modeling of Casting and Solidification Processes (MCSP 2017), 2017.
 - (7) M. Ohno, T. Takaki, Y. Shibuta, “Quantitative phase-field modelling for alloy solidification and its applications”, The 10th Pacific Rim International Conference on Modeling of Casting and Solidification Processes (MCSP 2017), 2017 (招待講演).
 - (8) 金根佑、大野宗一、松浦清隆、”優先成長方位遷移現象に伴うデンドライト形態変化のシミュレーション“、日本金属学会 2017 年秋期講演大会、2017.
 - (9) 南洋乃、大野宗一、松浦清隆、”分子動力学法を用いた fcc モデル合金における固液界面エネルギーの算出“、日本鉄鋼協会 第 174 回秋期講演大会、2017.
 - (10) 南洋乃、大野宗一、松浦清隆、”分子動力学法を用いた fcc 金属の固液界面エネルギー異方性の算出“、日本鉄鋼協会・日本金属学会・両支部合同サマーセッション、2017.
 - (11) 金根佑、大野宗一、松浦清隆、”結晶の優先成長方位とデンドライト成長形態との関係“、日本鉄鋼協会・日本金属学会・両支部合同サマーセッション、2017.
 - (12) 大野宗一、澁田靖、高木知弘、”定量的フェーズフィールド・モデリングの進展と高温物性値の推定“、ポスト「京」重点課題(7)サブ課題 E 「高信頼性構造材料」 H29 年度第一回研究会、2017.
 - (13) 奥田洋平、大野宗一、松浦清隆、”溶質添加による FCC 固溶体の固液界面エネルギー異方性の変化“、日本金属学会 2016 年秋期講演大会、2016.
 - (14) M. Ohno, T. Takaki, Y. Shibuta, “Quantitative phase-field modeling and simulations of competitive growth of dendrites in alloy systems”, 17th International Conference in Asia, IUMRS-ICA 2016, 2016 (Invited)
 - (15) M. Ohno, T. Takaki, Y. Shibuta, “Quantitative Phase-Field Simulations of Solidification Microstructures in Alloy Systems”, The 9th Pacific Rim International Congress on advanced Materials and processing (PRICM 9), 2016 (Invited).

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：澁田 靖

ローマ字氏名：Yasushi Shibuta

所属研究機関名：東京大学

部局名：大学院工学系研究科

職名：准教授

研究者番号（8桁）：90401124

(2)研究協力者

研究協力者氏名：奥田 洋平

ローマ字氏名：Yohei Okuda

研究協力者氏名：南 洋乃

ローマ字氏名：Hirono Minami

研究協力者氏名：金 根佑

ローマ字氏名：Geunwoo Kim

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。