

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：11401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25820374

研究課題名(和文) 3次元凝固組織形態の実験的評価と異方性を考慮した固液界面エネルギー算出法の検討

研究課題名(英文) Evaluation of three-dimensional solidification microstructures and anisotropic solid-liquid interface energy

研究代表者

梶 千修 (Natsume, Yukinobu)

秋田大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80632752

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：シリアルセクションング法による3次元凝固組織観察手法を確立し、Al-Si合金の柱状 dendrite 組織及び羽毛状組織の3次元観察を行った。Al基合金で特異に見られる羽毛状組織の3次元組織形態を明らかにし、その成長機構について検討した。また、3次元凝固組織シミュレーションを用いて異方性を考慮した固液界面エネルギーの逆解析的算出法を検討し、逆解析的な物性値測定が組織シミュレーションの新たな活用方法として有効であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Columnar and feather dendritic structures of Al-Si alloy were observed using by three-dimensional serial sectioning method. The mechanism of feather dendritic growth was discussed by observing the three-dimensional microstructure. Moreover, the new method to measure anisotropic solid-liquid interface energy by comparing three-dimensional observations and phase-field simulations of dendritic microstructure was discussed. We confirmed that this method would be useful for the measurement of anisotropic solid-liquid interface energy and the other physical properties of alloys.

研究分野：金属の凝固・鋳造

キーワード：凝固 デンドライト シリアルセクションング 凝固組織 フェーズフィールド法

1. 研究開始当初の背景

(1) 凝固組織形態評価についての課題

凝固組織は、複雑な樹枝状組織（デンドライト）であるため、凝固組織やそれに伴う成分偏析の詳細な構造や形成過程に関する知見を得ることは材料特性評価の上で不可欠なものである。

金属の凝固組織形態の評価は、主に以下の2つの方法で行われている。第1は、凝固完了あるいは凝固中に急冷凍した試料の断面組織を観察する方法であり、第2は、大型加速器によるX線透過で凝固過程を直接観察する方法である。また、近年の数値シミュレーション技術の発展により、直接デンドライト成長過程をシミュレーションできるようになっている。しかしながら、現在得られている情報の多くはまだ2次元に対するものであり、3次元の凝固組織形態の評価には課題が残る。

(2) 3次元凝固組織観察の方法について

凝固組織の3次元構造を得る方法には、X線CTスキャン法とシリアルセクション法がある。X線CTスキャン法は、比較的容易に3次元画像が得られるものの各種金属のX線透過性や画像解像度などの点でデンドライト形態を鮮明にとらえることが難しい。一方、シリアルセクション法は、研磨と試料表面観察を繰り返し、複数の2次元画像から3次元画像を再構築する方法であり、デンドライト形態を鮮明にとらえることが可能である。しかし、3次元画像を得るためには膨大な時間と手間がかかるため、シリアルセクション法による詳細な凝固組織観察の報告はほとんどない。

(3) 固液界面エネルギーの測定について

3次元凝固組織をシミュレーションで再現するためには、合金の固液界面エネルギーの値が必要となる。しかしながら、固液界面エネルギーの値は、純金属については比較的多くのデータが報告されているものの、実験の困難さから合金のデータはほとんどない。また、デンドライト成長では、固液界面エネルギーの異方性が重要であるが、異方性についての考察も少ない。

2. 研究の目的

シリアルセクション法によるAl基合金の3次元凝固組織観察手法を確立し、複雑な3次元デンドライト成長や成分偏析形成機構を解明するとともに、3次元組織形態と組成、凝固条件などの関係を明確化する。加えて、凝固組織形成シミュレーションを利用した逆解析的手法により合金の固液界面エネルギーを算出する手法を確立し、凝固組織形成シミュレーションの精度向上に寄与する固液界面エネルギーデータベースを構築する。

3. 研究の方法

(1) 3次元凝固組織観察の方法

本研究で対象とする凝固組織は、一方向凝固実験により作り出される柱状デンドライト組織とする。一方向凝固実験は、冷却速度や温度勾配などの凝固条件が明確化できるため、組織と条件の関係を定量化しやすい。

柱状デンドライトの1次枝成長方向に垂直あるいは平行な断面を機械研磨、光学顕微鏡により組織観察し、シリアルセクション法としての2次元組織写真を取得する。5 μ mの等間隔で機械研磨、組織観察を繰り返し、取得した2次元画像をソフトウェアにより3次元再構築し3次元組織を画像化する。

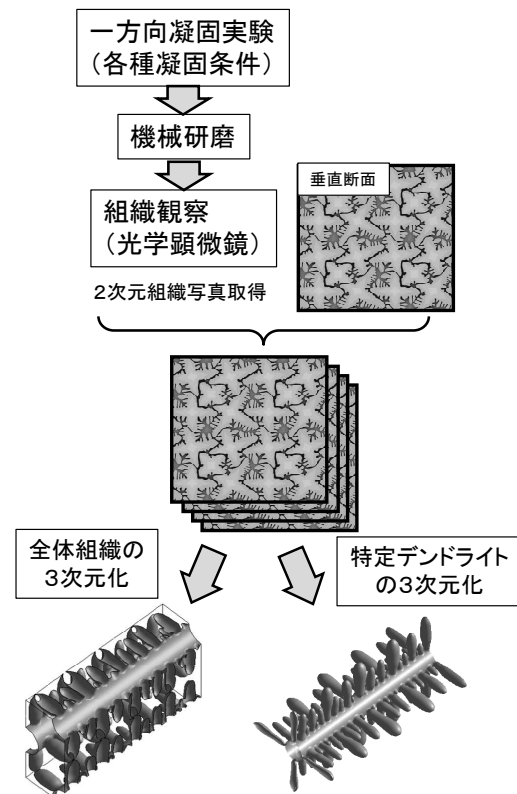


図1 シリアルセクション法による3次元組織観察の流れ

(2) 組織観察を行う実験系について

一方向凝固実験は、Al-Si合金を対象とし、凝固条件として冷却速度と温度勾配が異なる条件の組織を観察する。また、Al合金の一方向凝固では、柱状晶組織が形成する領域に羽毛状組織と呼ばれる特異な双晶成長組織が形成することがあるが、形成条件やメカニズム、3次元構造はあまりよくわかっていない。本研究では、羽毛状組織と柱状晶組織の違いについても調査する。

(3) 固液界面エネルギーの算出方法

Al-Si合金におけるデンドライト組織の3次元組織を再現するために、フェーズフィールド(PF)法を用いた3次元デンドライト成長シミュレーションを実施する。固液界面エネルギーをフィッティングパラメータとし

てデンドライト 2 次枝間隔や 2 次枝形状を精度良く一致させることで、真の固液界面エネルギー（異方性を考慮した）値を算出する。そのために、まず固液界面エネルギー、異方性と形態変化について系統的な整理を行う。

4. 研究成果

(1) 柱状デンドライトの 3 次元組織観察

3 次元組織観察のために Al-7mass%Si 合金の一方方向凝固実験より柱状デンドライト組織を作成した。Al-7mass%Si 合金は、平衡状態図における初晶 α -Al と共晶組織の割合がほぼ 1 : 1 となる組成であるため、柱状デンドライト (α -Al) を抽出する 3 次元組織観察には適した組成である。冷却速度 1.0 K/s で成長した柱状デンドライト組織をシリアルセクションング法によって 3 次元組織観察した。図 2 は 3 次元組織観察の一例である。通常の 2 次元組織観察では、3 次元で成長する柱状デンドライトを成長方向に垂直に切断した断面を見ることは難しい。したがって、2 次元断面では柱状デンドライトの 1 次枝、2 次枝、3 次枝を正確に区別することができない。シリアルセクションング法により 3 次元観察した全体組織から 1 本の柱状デンドライトを抽出すると、柱状デンドライトの 1 次枝、2 次枝が明確に確認でき、それぞれのデンドライトの成長方向などが把握できる。図 2 で抽出した柱状デンドライトは熱流方向に約 11° 傾いており、柱状晶組織では、結晶粒選択が十分に進んだ状態でも 10° 以上の傾きを持って成長する柱状デンドライトが存在することがわかった。これは、単結晶材料など一方方向凝固組織制御が必要な場合には、十分考慮すべき結果である。

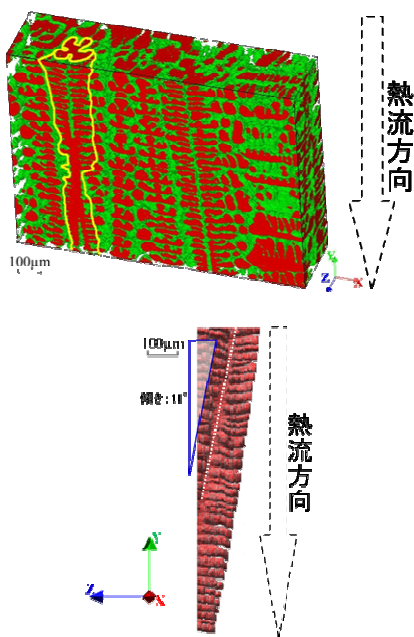


図 2 シリアルセクションング法で 3 次元観察した Al-Si 合金の柱状デンドライト組織。

(2) 羽毛状組織の 3 次元組織観察

Al 基合金に特異に見られる羽毛状組織は、1 次枝に成長双晶面を持ち、鳥の羽のような形態でデンドライトが成長していることに由来する。2 次元組織観察から組織形態や形成メカニズムなどの推定はなされているものの 3 次元形態の詳細は明らかにされていない。羽毛状組織は、一方方向凝固において温度勾配、冷却速度が極めて高い領域で核生成し、放射状に成長していくことがこれまでの 2 次元組織観察から明らかになっている。本研究において、核生成位置（成長の起点）までは、確認できなかったが 3 次元組織観察をすることで羽毛状組織の成長機構が明らかとなった。図 3 は羽毛状組織の 3 次元組織観察の一例である。羽毛状晶の 3 次元形態は、双晶面を持った 1 次枝 (y 軸方向) から斜め上方に約 54° の角度で 2 次枝が成長し、さらに 3 次枝 (z 軸方向) が成長した構造となっている。2 次枝はやや z 軸方向に太った形状で成長し、その後、通常のデンドライト成長のように側枝として 3 次枝が成長している。また、1 次枝に双晶面を形成することから、成長先端は通常のデンドライトのような回転放物体ではなく、ダブロン型になっていると報告されている。図 3 でも 1 次枝先端が二股に分かれている様子が観察できる。本研究での羽毛状晶の 3 次元観察により、1 次枝に双晶面を形成する以外はほぼ通常のデンドライトと同様の成長機構で羽毛状晶が形成していることが明らかになった。

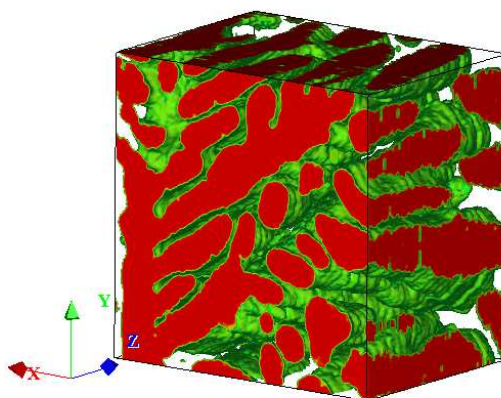


図 3 シリアルセクションング法で 3 次元観察した Al-Si 合金の羽毛状組織。

(3) 羽毛状組織の優先的成長

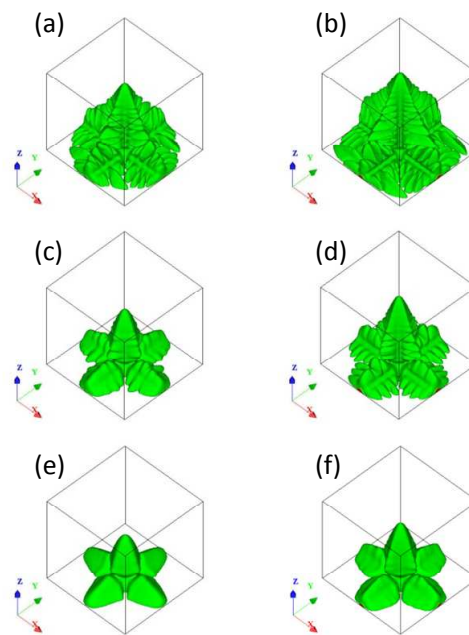
羽毛状組織は、一方方向凝固において本来柱状晶が形成する領域に優先的に成長し、その領域を支配する。上記の成長形態の 3 次元観察により、羽毛状晶は 1 次枝に双晶面を持つこと（その結果、成長先端がダブロン型になる）だけが柱状晶との違いである。しかしながら、この違いが優先的に柱状晶形成領域に成長する要因である。まず、ダブロン型のデンドライト成長先端は通常の回転放物型先端に比べ先端曲率半径が小さくなる。これは

先端成長速度がダブロン型の方が大きくなることを意味しており、羽毛状晶の1次枝先端（凝固前面）は柱状晶に比べて先の位置にあることとなる。なお、双晶面は、粒界エネルギーも非常に低いことが分子動力学法による数値計算でも報告されており、羽毛状晶の双晶面は安定である。次に、1次枝に双晶面を持つことで斜め上方（54°）に成長する2次枝は、競合成長により周囲の柱状晶の成長を次々と抑制し、羽毛状晶領域を拡大していくと考えられる。このような成長は羽毛状晶が放射状に成長している事実と良く一致する。また、双晶面に平行な方向に成長する2次枝の結晶学的方位関係は、通常のデンドライト成長と同じであり、その成長形態は放射状にはならない。このような成長機構で特異な羽毛状組織が形成されていることが、羽毛状晶の3次元形態を詳細に観察することで明らかとなった。

(4) 固液界面エネルギーの逆解析的測定

研究開始当初の計画では、シリアルセクション法により柱状デンドライト形態を抽出し、凝固組織形成シミュレーションを用いた計算結果と比較して逆解析的に固液界面エネルギーを測定する予定であった。しかしながら、シリアルセクション法では、Al 基合金に特異に現れる羽毛状晶の成長機構について詳細な検討を行ったため、比較とする柱状デンドライトの抽出ができなかった。そのため、3次元デンドライト組織シミュレーションを実施して、異方性を考慮した固液界面エネルギーの算出方法の可能性について検討した。Al 基合金のような立方晶系でデンドライト成長する場合、その優先成長方向は(100)方向であり、そのときの固液界面の異方性は数%であると言われている。本研究では固液界面エネルギーの異方性を3.0%及び4.5%の場合について検討した。純Alの固液界面エネルギーは、文献値として0.09~0.16J/m²であると報告されており、Al-Si合金の固液系面エネルギーの値の報告事例はほとんどない。また、純Siの固液界面エネルギーは0.33~0.48J/m²であると報告されておりAl-Si合金の場合には、純Alと純Siの間の値になると推測される。また、これらの文献値は、異方性を考慮しておらず各種金属の異方性に関する厳密なデータはほとんどない。図4は、固液界面エネルギー及び異方性の値を変化させてAl-5mass%Si合金のデンドライト組織シミュレーションを実施した結果の一例である。なお、シミュレーションには3次元フェーズフィールド法を用いた。固液界面エネルギーが純Alに近い0.16J/m²の場合では、界面が不安定となり2次枝が良く発達したデンドライト形態となっているが、純Siの固液界面エネルギーに近い0.32J/m²では2次枝の発達があまり見られないデンドライト形態となっている。異方性の大きさも2次枝の発達に大きく

寄与しており、異方性が大きいほど2次枝がよく発達している。このように計算結果が入力する固液界面エネルギー及び異方性の値によって大きく変化することから、シミュレーションで用いる入力物性値の精度が重要であることがわかる。特に実験で測定困難な物性値は、そのデータベースが確立していないため、シミュレーション結果への影響を十分理解しておくことが必要である。また、シミュレーションを用いて逆解析的な物性値測定をすれば、実験では測定困難な物性値を比較的容易に測定できるため、シミュレーションを組織予測に活用するだけでなく、材料特性評価のための物性値測定というシミュレーションの新たな活用法が本研究を通して確認できた。



(a)固液界面エネルギー:0.16J/m², 異方性:3.0%
 (b)固液界面エネルギー:0.16J/m², 異方性:4.5%
 (c)固液界面エネルギー:0.24J/m², 異方性:3.0%
 (d)固液界面エネルギー:0.24J/m², 異方性:4.5%
 (e)固液界面エネルギー:0.32J/m², 異方性:3.0%
 (f)固液界面エネルギー:0.32J/m², 異方性:4.5%

図4 固液界面エネルギー及び異方性を变化させた凝固組織シミュレーションによる3次元デンドライト組織

(5) 総括

本研究においてシリアルセクション法による3次元凝固組織観察手法を確立し、Al-Si合金の柱状デンドライト組織及び羽毛状組織の3次元観察を行った。Al基合金で特異に見られる羽毛状組織の3次元組織形態を明らかにし、その成長機構について検討した。また、3次元凝固組織シミュレーションを用いた物性値の逆解析的算出法について検討し、逆解析的な物性値測定が組織シミュレーションの新たな活用法として有効であることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 0件）

〔学会発表〕（計 1件）

①榎誠也, 棗千修, 大笹憲一: シリアルセクション法による3次元凝固組織観察, 日本鉄鋼協会, 2014年9月25日, 名古屋大学 (愛知県名古屋市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

棗 千修 (NATSUME, Yukinobu)
秋田大学・工学 (系) 研究科 (研究院)・
准教授
研究者番号: 80632752

(2) 研究協力者

榎誠也 (ENOKI, Masaya)
倉橋妙樹 (KURAHASHI, Taeki)