

チル晶を構成するデンドライト主軸の見かけの方向

江阪 久雄*・黒田 悠加*²・篠塚 計*・田村 学*

Apparent Growth Direction of Primary Dendrites in Chill Zone

Hisao ESAKA, Yuka KURODA, Kei SHINOZUKA and Manabu TAMURA

Synopsis : Apparent growth directions of dendrites in the initial solidification zone have been analyzed theoretically and experimentally. In a 2-D observation, the dendrite trunk can be observed as a projection to an observing cross section. Thus, the angle between heat flow direction and projected trunk may be lower than the real angle. In order to predict the distribution of apparent angle of dendrite trunks, a simple physical model has been developed and statistically analyzed. According to this model, dendrite trunks, the growth directions of which are close to the heat flow direction, become larger than the other. This prediction agrees well qualitatively with the experimental result which was carried out using SUS304.

Key words: dendrite; chill zone; growth direction; projection; growth angle.

1. はじめに

材料組織の解析は観察面での情報を基に三次元構造を明らかにしようとするものである。結晶粒組織については比較的早くから多くの研究例があり¹⁾、結晶粒組織が等方的な場合や圧延組織のように二次元的あるいは空間的に配向している場合について詳細に検討されている。しかし、凝固組織の評価法に関して、中江は二次元的な観察では三次元的な広がりを持つ組織の評価は難しいことを指摘している^{2,3)}。難しいために、あまり研究例が無いようである。Ahearn and Flemingsは柱状デンドライトを三方向から観察し、合成写真を作成することにより、デンドライトの三次元構造について検討している⁴⁾。また、Kattamis and FlemingsはEPMAを用いた詳細な溶質濃度分布測定に基づいて、凝固後のデンドライト構造を解析している⁵⁾。また、Huang and GlicksmanおよびGlicksman and Singhは透明有機物を用いて、過冷デンドライト成長のその場観察を行う際に、種々の方向から観察し、デンドライトの先端近傍の形状がどのように観察されるかについて詳細に検討した^{6,7)}。さらに、鈴木と鈴木は、柱状デンドライトの主軸に対してわずかに傾いた断面で観察した際に見られる、“superimposed structure”について検討した⁸⁾。それによると、観察面が主軸からわずかに傾いている場合に、板状になった二次枝の列を斜め方向に切断することにより、溶質濃度が低く、デンドライト主軸よりも太いラインが現れることを明らかにしている。以上のように、三次元的に広がりをもつデンドライト形態についての研究例はあるものの、チル晶

領域あるいは柱状晶領域のデンドライトの成長方向あるいは傾きが二次元的な観察ではどのように観察されるかについて検討した例は見当たらない。

結晶の方位については、X線回折、電子線回折などを用いて解析するのが一般的である。最近、走査型電子顕微鏡に背面電子線回折の機能を組み込んだ、EBSP (Electron Backscattering Pattern)が知られるようになっており、凝固組織の解析にもしばしば用いられている⁹⁻¹²⁾。しかし、EBSPは装置そのものが高価であり、試料前処理に技術と時間を要し、さらに分析にも時間がかかるなど、まだまだ身近な分析装置とはなっていない。それに対し、金属組織をエッチングにより顕出し、金相学的に解析する方法は古典的ではあるが、簡便に組織評価ができる点で優れている。

そこで本研究では、エッチングによる凝固組織現出法に基づき、特定の方向に成長しているデンドライトの主軸は特定の観察面ではどのような方向に成長しているように観察されるかについて検討した。さらに、ランダムな方向に成長している多数のデンドライトを二次元的に観察した場合に、見かけ上のデンドライトの角度分布はどのようなか検討した。

2. チル晶を構成するデンドライトの成長方向

鑄塊の表面に形成されるチル晶は溶融金属が鑄型壁に触れて、核生成・成長した部分であり、Bower and FlemingsがAl-Cu合金を用い、X線回折による詳細な研究から明ら

平成17年11月15日受付 平成18年2月27日受理 (Received on Nov. 15, 2005; Accepted on Feb. 27, 2006)

* 防衛大学校機能材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy, 1-10-20 Hashirimizu Yokosuka 239-8686)

*2 防衛大学校理工学研究科前期課程学生 (Graduate Student, National Defense Academy)

かにしたように¹³⁾、結晶方位はランダムである。鋳型近傍の凝固は一般的には初期凝固と呼ばれているが、ここでは温度勾配、成長速度共に大きいのが一般的である。通常の鉄鋼材料は、溶質元素や不可避免的に含まれる不純物元素のために、このような条件下でも固液界面形態はデンドライト状となる。鉄鋼では初晶が δ 晶であっても γ 晶であっても、固液界面エネルギーの異方性のために、デンドライトの優先成長方向は $\langle 100 \rangle$ である¹⁴⁾。著者らはデンドライトの成長方向は厳密には $\langle 100 \rangle$ ではなく、熱流方向に偏倚することを報告しているが¹⁵⁻¹⁸⁾、組成的過冷の臨界条件から十分離れた成長速度であれば、成長方向は $\langle 100 \rangle$ とみなせる。

チル晶領域の凝固はマクロ的には表面から内部に進む。いくつかある $\langle 100 \rangle$ の中で、熱流方向に最も近い $[100]$ がデンドライトの主軸となる。主軸の方向は $[100]$ が熱流方向と完全に一致する場合の 0° から、結晶の $[111]$ が熱流方向と一致する場合の 54.7° まで変化する。ただし、ここでの角度は熱流方向と主軸を三次元的に計測したもので、後述する Fig. 1 の θ に相当する。Bower and Flemings の研究結果によれば¹³⁾、チル晶帯でのデンドライトの成長方向はランダムであるので、熱流方向と主軸のとりうる角度範囲は上述のように $0 \sim 54.7^\circ$ であり、その確率はどの角度も同一であると考えられる。

3. 観察面におけるデンドライト主軸の見かけの角度の定式化

熱流から θ だけ傾いているデンドライト主軸の見かけの傾きは、観察する断面の方向によってどのように変化するかを検討する。考える座標系を Fig. 1 に示す。熱流方向を $-z$ 方向とする。デンドライト主軸は太線で示したように、原点(O)を通るものとし、ここではOAの線分である。この主軸とz軸のなす角度、すなわちデンドライト主軸の傾きは θ である。観察面は熱流方向に平行な $x-z$ 平面であるとする。観察面で観察されるデンドライトの方向はOA'である。これはデンドライト主軸OAを観察面の $x-z$ 平面に射影したものに对应する。図のように、デンドライト主軸とz軸とが作る平面と観察面がなす角度を ϕ とすると、観察面でのデンドライトの傾き角度 η は次式のように表される。

$$\eta = \tan^{-1}(\tan \theta \cdot \cos \phi) \dots \dots \dots (1)$$

デンドライト主軸の方向に対して、観察面は任意の垂直平面である。ここでは観察面を $x-z$ 平面に固定したとすると、デンドライト主軸はz軸の周りを回転することになる。Fig. 1 のように ϕ を定義すれば、 ϕ は 0° から 360° まで変化する。デンドライトの主軸の熱流方向からの傾角を一定とした時、 ϕ の変化によって観察されるデンドライトの見

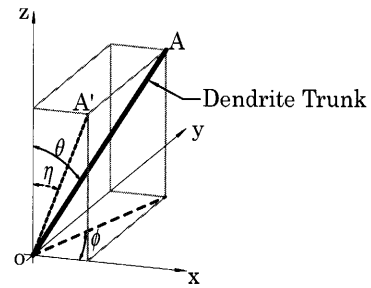


Fig. 1. Definition of the angle of dendrite trunk and the plane for observation.

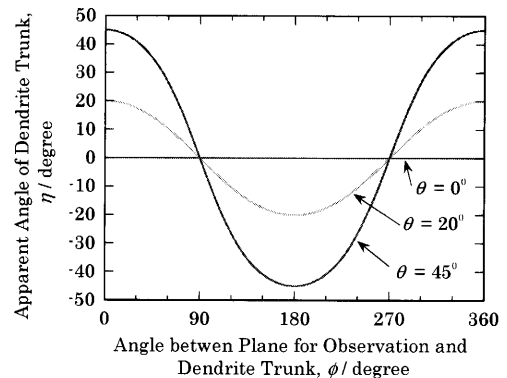


Fig. 2. Apparent angle of the dendrite trunks as a function of the angle between the plane for observation and the dendrite trunk.

かけ上の傾き角度がどのように変化するかを明示したものが Fig. 2 である。ここでは代表として、 $\theta=0^\circ$ 、 $\theta=20^\circ$ 、 $\theta=45^\circ$ の三例について明示した。

$\theta=0^\circ$ を除くいずれの場合も、 ϕ の変化に伴って観察される見かけの角度は変化する。観察面で真の傾き角が測定できるのは $\phi=0^\circ$ と $\phi=180^\circ$ の場合だけである。ただし、 $90^\circ < \theta < 270^\circ$ ではデンドライトは逆方向に傾いて観察されるため、 η は負の値をとる。 $\phi=90^\circ$ および $\phi=270^\circ$ ではデンドライトの傾きは θ には依存せず、 $\phi=0^\circ$ である。すなわち、観察面では垂直に、あたかも熱流方向と平行に成長しているように観察できる。なお、当然のことであるが、デンドライト主軸が熱流方向と一致する場合($\theta=0^\circ$)は、どの方向から観察しても $\eta=0^\circ$ 、すなわち熱流と平行に観察される。以上のように、二次元で観察する場合、デンドライト主軸の真の傾き以下にしか観察できず、場合によっては傾かない、と観察される場合もあることが判る。

4. チル晶帯をC断面で観察する場合の主軸の角度分布

前述のように、主軸の熱流方向からの傾き角度(θ)の変化域は 0° から 54.7° までであり、特定の角度になることはない。また、デンドライト主軸とz軸の作る平面と、観察面とがなす角度(ϕ)の変化域は 0° から 360° までであり、こちらも特定の角度になることはない。

したがって、任意の方向に成長したデンドライト主軸を、ある観察面で観察する場合の傾き角度は次のように乱数を用いて計算することができる。すなわち、あるデンドライトについての θ を上述した範囲において乱数で与え、かつ ϕ を同様にして別の乱数で与えれば、(1)式を用いてそのデンドライト主軸の観察面上での角度、すなわち見かけの角度(η)を計算できる。これを所定のデンドライト本数分だけ繰り返し、統計的な処理をすることによって、二次元的に観察される角度の分布を求めることができる。

まず、統計的に意味のあるデータとなるには、対象とするデンドライト主軸の本数はどの位必要であるかを明らかにするために、主軸本数をパラメーターとして、統計的に検討した。なお、ここでは筆者らの他の研究報告^{19,20}との整合性を取るために、角度分布のヒストグラムの取り方を次のように定義した。すなわち、Fig. 3に示すように、観察している断面において、水平線から反時計回りに角度を測定する。そして、Table 1に示すように、5つのグループに分けた。なお、熱流方向から大きくずれたGr.1および

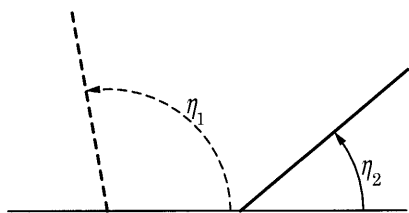


Fig. 3. Definition of the angle of dendrite trunk.

Table 1. Classification of deflection angles of dendrite trunks for histogram.

Gr.1	35.3° ~ 63.0°
Gr.2	63.0° ~ 81.0°
Gr.3	81.0° ~ 99.0°
Gr.4	99.0° ~ 117.0°
Gr.5	117.0° ~ 144.7°

Gr.5は他のGr.よりも角度の幅が大きくなっている。デンドライト主軸の本数(n)を20, 50, 100, 200, 500, 1000と変更した場合、Table 1のように分類したデンドライト主軸の傾き角度のヒストグラムをFig. 4に示す。これらのヒストグラムから、デンドライト主軸の本数の多少によらず、傾き角度の分布は均一ではなく、偏りがあることが判る。すなわち、Gr.1あるいはGr.5に分類されるものは少なく、Gr.3に分類されるものが多い。これについては次節で詳細に検討する。

一般に統計はサンプル数が少ないとばらつきが大きく、サンプル数が増えると母集団の分布状態に近づくためにばらつきが小さくなる。ここでは、ヒストグラムのGr.3に分類されるデンドライト主軸の本数とGr.2に分類されるデンドライト主軸の本数との比($N_{Gr.3}/N_{Gr.2}$)をばらつきの評価指標とした。それぞれのサンプル数で各10回算出し、その標準偏差を評価した。デンドライト主軸本数と標準偏差との関係をFig. 5に示す。デンドライト主軸本数の増加に伴い $N_{Gr.3}/N_{Gr.2}$ の標準偏差が小さくなっており、徐々にばらつきが小さくなっていることが理解できる。また、測定するデンドライト主軸本数が100以上であれば意味のある統計値が取れると判断できる。

改めて、サンプル数が十分に大きいと判断できる、

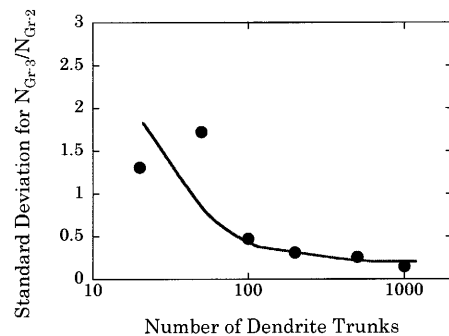


Fig. 5. Relationship between number of dendrite trunks and the standard deviation for $N_{Gr.3}/N_{Gr.2}$.

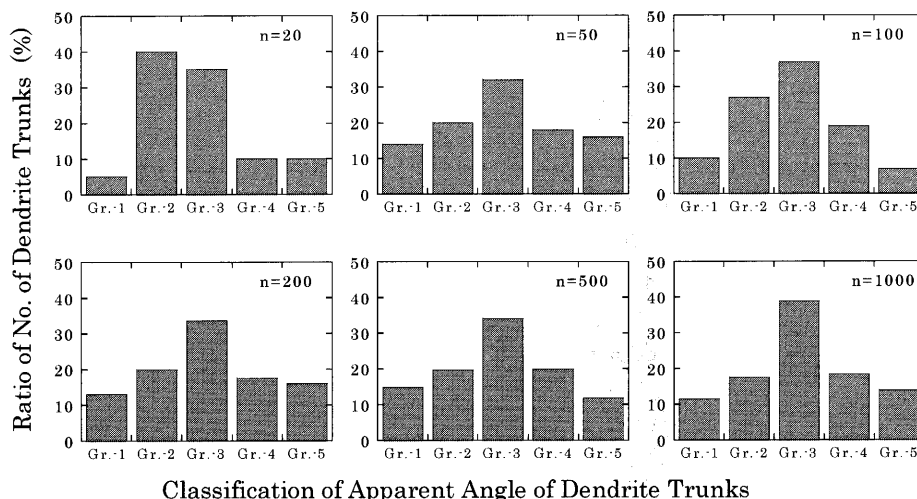


Fig. 4. Distribution of growth angle of dendrite trunks as a function of number of trunks.

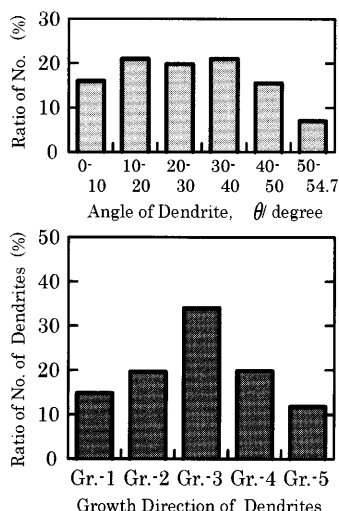


Fig. 6. Calculated results of distribution of apparent growth direction of dendrite trunks ($n=500$, case I).

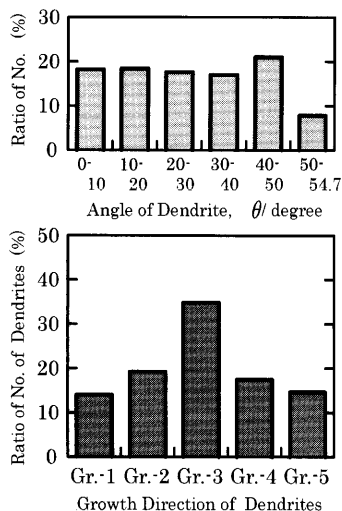


Fig. 7. Calculated results of distribution of apparent growth direction of dendrite trunks ($n=500$, case II).

$n=500$ の場合について、2回の計算例を Fig. 6および Fig. 7に示す。上段には dendrait 主軸の真の傾き角度(θ)の分布を示し、下段には二次元で観察した、見かけ上の角度の分布を示した。真の角度分布は10°毎のヒストグラムで示したが、50°以上は最高値が54.7°であるため、他の本数の約1/2を示している。二例の計算結果とも、多少のばらつきはあるが、真の傾き角度は全ての角度範囲にわたって均一に分布していることが確認できる。それに対して、二次元で測定したことに対応する、見かけの主軸の傾き角度の分布は、各グループに分類される dendrait 本数は均一ではなく、グラフ上では“山型”を示す。統計を取る際の乱数の与え方によって細部までは一致しないが、おおよその傾向は同一である。これによると、81°から99°に分類される、Gr.-3の dendrait 主軸の数は全測定数の35%程度であり、Gr.-2およびGr.-4に分類されるものが

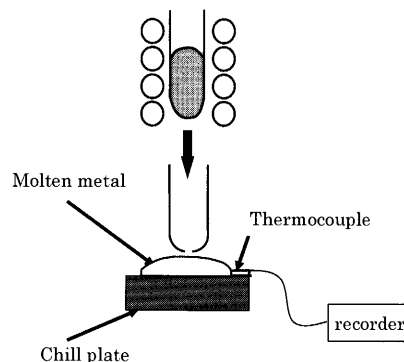


Fig. 8. A schematic illustration of the experimental apparatus.

それぞれ約20%である。また、Gr.-1およびGr.-5は13%程度である。Gr.-3に分類される dendrait 主軸が他より多いことが判る。

三次元的には特定の方向に向いていない dendrait を二次元的に観察すると、Fig. 6, 7に示す通り熱流方向に成長したものが多く観察される。これは Fig. 2に示したように、 dendrait 主軸を観察面に射影することにより、傾き角度が小さくなり、熱流方向に近く観測されることが原因である。

5. チル晶帯の凝固組織調査との対応

チル晶帯の凝固現象を実験室規模の実験で再現するために、鋼製のチル板上に鋳造する、滴下実験を行った。実験装置の模式図を Fig. 8に示す。Ar雰囲気中で、下端に小孔のあいた透明石英管に約20gの鋼を入れ、高周波誘導により加熱・溶解した。側面から赤外線温度計により溶鋼温度を測定し、所定の温度で10秒間保持後、石英管内のAr圧力を高めることによりチル板上に滴下した。

用いた鋼種は市販のSUS304で、鋳造温度は1550°Cとした。鋳造した溶鋼は直径約20mm、高さ約6mmのボタン状となる。中心を通る断面を樹脂埋め後研磨し、希硝酸の電解エッチングにより凝固組織を顕出した。Fig. 9に得られた凝固組織を示す。 dendrait 状で成長していることは明瞭であり、成長方向はランダムであるように見える。中央部の、チル板から300 μ mから350 μ mの部位の dendrait、約100本の傾き角度を Table 1の区分に従って分類した。

分類結果を Fig.10に示す。これによると、Gr.-1およびGr.-5に分類される、傾いた dendrait の割合は少なく、Gr.-3に分類される、垂直に近い dendrait の割合が高いことがわかる。これは、続報²¹⁾で詳細に検討を加えるが、粒選択の結果としてGr.-3の割合が高くなったのではないと判断でき、初期凝固時の dendrait 主軸の方位分布をほぼそのまま表している。Fig. 6と Fig.10とを比較すると、 dendrait の傾き分布を示す、全体的な傾向はよく一致

Mold side

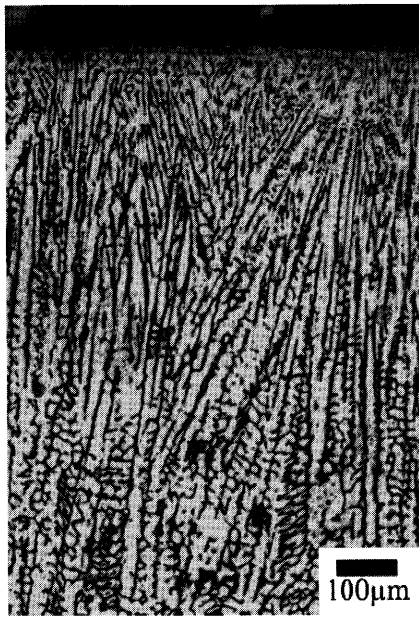


Fig. 9. Solidification structure of the cross section of SUS304.

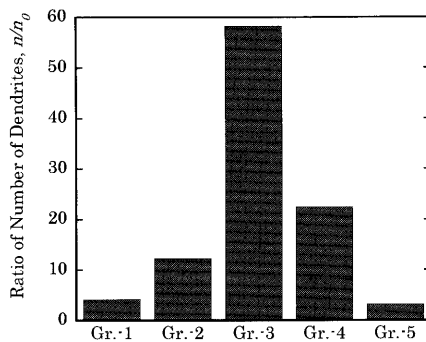


Fig. 10. Distribution of apparent growth direction of dendrites.

しており、モデルの考え方の正しさを示している。結晶方位としてはある程度ランダムであるが、二次元的に観察し、主軸の角度を測定したため、Fig.10のような分布状況になったものと考えられる。

ただし、Fig.10に示した実測値では、Gr.-3に分類される、垂直に近いデンドライトの割合がモデルの予測値よりも高い。また同時に、Gr.-1およびGr.-5に分類される、大きく傾いたデンドライトの割合はモデルの予測値よりも低い。これはチル晶を構成するデンドライトの成長方向が完全にランダムであったわけではないことを示唆しており、次のどちらかの可能性がある。(1) Fig. 1に示す θ のとり得る範囲は変わらないが、熱流方向に近い成長方向のデンドライトの数が多くなり、分布状態が変化する。(2)デンドライトの成長方向の分布はランダムであるが、 θ のとり得る範囲が狭くなる。(1)、(2)あるいはその両方のうち、どれが優勢であるかは今回の研究の範囲内では解明できない。し

かし、本研究で示したチル晶を構成するデンドライトの方向分布がチル板上での初期凝固現象を表す重要な指標であることを表している。

6. 結言

チル晶帯のランダムな方向に成長したデンドライトを二次元的な断面で観察すると、どのような方向に成長しているように観察されるかを検討し、統計的に角度分布を取ればどのような分布図になるかを考察した。また、実験的にチル晶帯に見られるデンドライト主軸の角度分布と比較した。その結果、以下の点が明らかとなった。

(1) 二次元の観察面ではデンドライト主軸を観察面に射影したように観察され、観察面での主軸の傾きは真の傾き以下にしか測定できない。

(2) ランダムな方向に成長した多数のデンドライトのある特定の観察面で観察する場合、デンドライト主軸のみかけの傾き角度分布は、熱流方向に沿っているように観察されるデンドライトが多くなる。

(3) SUS304を用いてチル晶帯のデンドライト主軸の角度分布を計測したところ、本研究で理論的に予測した分布とよく一致し、モデルの確からしさが確かめられた。

文 献

- 1) R.T.DeHoff and F.N.Rhines: 牧島邦夫監訳：計量形態学、内田老鶴圃新社、(1972)、89.
- 2) 中江秀雄：鑄造工学、産業図書、東京、(1995)、29.
- 3) 中江秀雄：結晶成長と凝固、アグネ承風社、東京、(1998)、149.
- 4) P.A.Ahearn and M.C.Flemings: *Trans. AIME*, **239** (1967), 1590.
- 5) T.Z.Kattamis and M.C.Flemings: *Trans. AIME*, **233** (1965), 992.
- 6) S.-C.Huang and M.E.Glicksman: *Acta Metall.*, **29** (1981), 701.
- 7) M.E.Glicksman and N.B.Singh: *J. Cryst. Growth*, **98** (1989), 277.
- 8) A.Suzuki and T.Suzuki: *J. Jpn. Inst. Met.*, **32** (1968), 571.
- 9) S.Henry, P.Jarry and M.Rappaz: *Metall. Mater. Trans. A*, **29A** (1998), 2807.
- 10) H.Takalani, Ch.-A.Gandin and M.Rappaz: *Acta Mater.*, **48** (2000), 675.
- 11) A.Semoroz, Y.Durandet and M.Rappaz: *Acta Mater.*, **49** (2001), 529.
- 12) H.Miyahara, S.Nara, M.Okugawa and K.Ogi: *Mater. Trans.*, **46** (2005), 935.
- 13) T.F.Bower and M.C.Flemings: *Trans. Metall. AIME*, **239** (1967), 1620.
- 14) W.Kurz and D.J.Fisher: *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, Switzerland, (1992), 63.
- 15) H.Esaka, K.Fujita, H.Daimon, M.Tamura and K.Shinozuka: *J. Jpn. Inst. Met.*, **64** (2000), 1206.
- 16) H.Esaka, H.Daimon, Y.Natsume, K.Ohsasa and M.Tamura: *Mater. Trans.*, **43** (2002), 1312.
- 17) Y.Natsume, K.Ohsasa, H.Esaka and T.Narita: *Mater. Trans.*, **44** (2003), 824.
- 18) H.Esaka, H.Taniguchi, K.Shinozuka and M.Tamura: *Mater. Trans.*, **46** (2005), 902.
- 19) H.Esaka, M.Tamura and K.Shinozuka: *Mater. Trans.*, **44** (2003), 829.
- 20) H.Esaka, K.Shinozuka and M.Tamura: *Mater. Sci. Eng. A*, **413-414** (2005), 151.
- 21) Y.Kuroda, H.Esaka, K.Shinozuka and M.Tamura: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 432.