

© 1989 ISIJ

## 論 文

垂直一方向凝固における熱溶質対流の  
理論解析と模型実験奥村圭二\*・桑原 守\*<sup>2</sup>・佐々健介\*<sup>2</sup>・鞭 巖\*<sup>3</sup>Theoretical Analysis and Model Experiment on Thermosolutal Convection  
during Unidirectional Solidification in the Vertical Direction

Keiji OKUMURA, Mamoru KUWABARA, Kensuke SASSA and Iwao MUCHI

## Synopsis:

Double diffusive phenomena which causes various types of convection in a fluid phase stems from two coexisting diffusive components with different diffusivities relating to heat or mass. Typical convection regimes due to the double diffusive phenomena are the finger interface and the diffusive interface.

On the basis of a set of governing equations which describes the double diffusive phenomena, thermal Rayleigh number ( $Ra_T$ ) and solutal Rayleigh number ( $Ra_C$ ) were extracted as the controlling dimensionless numbers. Various convection regimes were classified on a  $Ra_T$  vs.  $Ra_C$  diagram. A cold model experiment using  $NH_4Cl-H_2O$  system has been conducted to confirm the relationship on the  $Ra_T$  vs.  $Ra_C$  diagram. Transitional changes in the finger and the diffusive interfaces were visualized by the shadowgraph method. The convection regimes observed in the experimental system were successfully simulated by numerical computation of the governing equations.

Double diffusive phenomena during unidirectional solidification in the vertical direction was investigated based on both the numerical simulations and experiments for the  $NH_4Cl-H_2O$  system and Sn-Pb system. Observations and theoretical predictions suggested that finger type upward flows which selectively grow in liquid phase in the first stage of solidification induce channels in mushy zone and which in turn resulted in freckles in solidified ingot.

Key words: solidification; convection; double diffusion; finger interface; diffusive interface; visualization; mathematical model; freckle; segregation.

## 1. 緒 言

半導体材料や航空機材料の製造において、気体からの蒸着、あるいは液体からの凝固や析出によつて結晶を成長させるとき、発生した対流が結晶構造あるいは不純物濃度の不均一分布を誘発することがある<sup>1)</sup>。この対流は一般には自然対流と考えられているが、温度と濃度に依存した密度勾配のために、二重拡散現象 (Double diffusive phenomena)<sup>2)~5)</sup> が起きていると考えられる。二重拡散現象とは、熱と物質の拡散係数の違いにより、乱れない静止した初期状態から、対流が自発的に生成する現象である。成層条件の違いにより、Diffusive interface と Finger interface の二種類がある。従来、二重拡散現象は、マグマの凝固や熱塩対流などの問題を対象にして、地球物理学や海洋学の分野で主に実験的に研究

されているが、Finger interface に関する研究、および、工業分野における検討例は少ない。

垂直一方向凝固においては固液共存相内にチャンネルが生成し、製品内部や表面にフレックル (Freckle)<sup>6)</sup> という欠陥を誘発することがある。その形成機構に関して、従来、 $NH_4Cl-H_2O$  系<sup>7)~10)</sup>、 $Na_2CO_3-H_2O$  系<sup>11)</sup> で低温模型実験が行われている。河村ら<sup>10)</sup> は、 $NH_4Cl-H_2O$  系の模型実験を行い、チャンネルおよびその直上での融液の対流をトレーサー法によつて観察した。その結果、チャンネルが生成する以前には、固液共存相の上面近傍で Finger 型上昇流が見い出され、それがチャンネル形成の誘因になると推察されたが、この上昇流は二重拡散現象である熱溶質対流に起因していると考えられる。従来、模型実験系における融液対流の観察は、固液共存相内についてはトレーサー法<sup>8)~10)</sup> で、ま

昭和 63 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 63 年 4 月 13 日受付 (Received Apr. 13, 1988)

\* 名古屋大学大学院 (Graduate School, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

\*<sup>2</sup> 名古屋大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya University)

\*<sup>3</sup> 名古屋大学工学部 工博 (故人)

た、液相内についてはトレーサー法<sup>8)~10)</sup>とシャドウグラフ法<sup>11)~13)</sup>で行われてきた。ここで、微小な密度差に基づく液相内対流を観察するためには、融液自身の密度変化を光学的に可視化できるシャドウグラフ法が優れているが、フレックル形成と連動する液相内の熱溶質対流を、シャドウグラフ法によつて体系的に調査した報告はない。しかし、合金系を用いた実験室実験で、チャンネル型の偏析の生成機構を研究した報告<sup>9)14)</sup>はある。一方、数式シミュレーションは、固液共存相内の融液<sup>10)</sup>については行われているが、液相中の対流については水平一方向凝固における自然対流を対象とした研究<sup>15)</sup>を除いては報告事例がない。なお、他分野を含めて、Finger interface を数学的に再現した研究は見当たらない<sup>16)17)</sup>。

本研究では、垂直一方向凝固にみられるフレックルの成因を Finger 型上昇流と関連づけ、二重拡散現象の観点から検討する。まず、NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O 系低温模型実験を行い、液相内の対流を観察する。次に、二重拡散現象を定式化し、現象を支配する無次元数によつて対流の様式を分類化する。また、数学的モデルに基づく Finger 型対流の数値計算を行い、計算結果と低温模型実験の結果との比較検討を行う。さらに、Sn-Pb 系の凝固プロセスにおける二重拡散現象について理論と実験に基づいて考察する。

## 2. 二重拡散現象の成因

いま、濃度は安定に成層しているが温度が不安定に成層している場合を考える (Fig. 1(a))<sup>†</sup>。上層が低温、低濃度、下層が高温、高濃度の系で物質の拡散を無視して考える場合には、ある程度の温度差があれば、界面直上の流体粒子 A は下層からの加熱によつて上昇する。また界面直下の流体粒子 B は上層による冷却によつて沈降する。この場合の上下層界面は安定であるが、この界面を Diffusive interface という。

次に、上層が高温、高濃度で下層が低温、低濃度の二層が成層した系を考える (Fig. 1(b))。界面に微小な摂動が加わると、界面直上にある流体粒子 A の温度は下層の低温の流体との接触により低下するが、物質の拡散係数が熱拡散係数に比べて小さい場合には、A の密度は増加し、A はますます下降しようとする。一方、同様な原理によつて界面直下の流体粒子 B には上に押し上げようとする浮力が働く。このような場合、界面は微小な摂動に対して不安定である。この不安定性によつて生ずる移

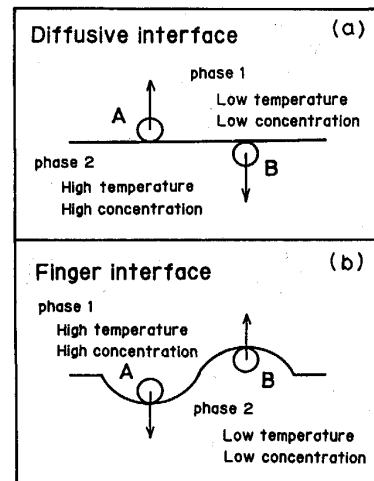


Fig. 1. Schematic illustration of double diffusive phenomena for the case where  $\beta_T > 0$ ,  $\beta_C > 0$  and  $Le > 1$ .

動界面を Finger interface と呼ぶ。

上述の考察結果に基づいて、二重拡散現象の成因を一般的な形で述べると次のようになる。

(a) Diffusive interface : 成層している流体の密度が、温度と 1 成分の濃度、または、等温系での 2 成分の濃度に依存し、それらの拡散係数が異なる。その二つの密度の規定因子のうち、温度または成分について、より大きな拡散係数を持つ方の層が不安定に成層している。

(b) Finger interface : 物質の拡散係数と熱拡散係数、あるいは、2 成分の拡散係数を比較するとき、より小さな拡散係数を持つ方の層が不安定に成層している。

垂直一方向凝固における局所的な上昇流は、一般には温度が安定成層、濃度が不安定成層の条件下で発生する二重拡散現象の Finger interface であると考えられる。

## 3. 低温模型実験

### 3.1 Finger interface の模型実験

下面に冷却槽を接触させたアクリル製のモールド (高さ 100 × 幅 100 × 奥行き 20 mm) を作製した。冷却槽にエチルアルコールとドライアイス (Dryice) の混合物 (沸点 197 K) を装入してモールド下面を冷却し、モールドに注入した所定濃度と温度の塩化アンモニウム水溶液 (共晶温度 257.8 K, 共晶組成 19.7 wt% NH<sub>4</sub>Cl) を、下方から上方に向かつて一方向凝固させた。溶液の組成は、凝固界面において母液より密度の小さい溶液が排出されるように、303 K, 29 wt% の塩化アンモニウム水溶液を注入した。液相内の流れの可視化にはシャドウグラフ法を用い、密度勾配の変化を写真撮影した。

Photo. 1 に、Finger 型上昇流の生成過程の経時変化

<sup>†</sup> ここでは  $\beta_T > 0$ ,  $\beta_C > 0$ ,  $Le > 1$  の場合について例示する (記号の定義は後述)。

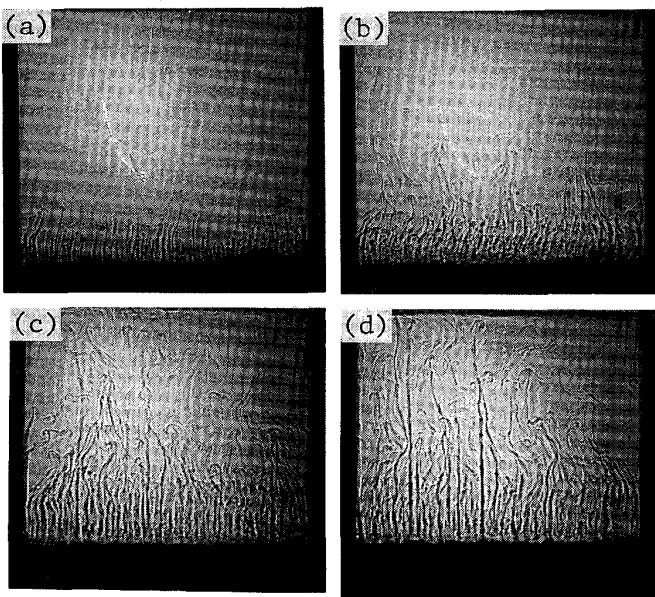


Photo. 1. Transitional change in finger interface visualized by shadowgraph method ((a) 120 s, (b) 300 s, (c) 600 s, (d) 900 s).

を示す。(a)は底面を冷却することによつて、塩化アンモニウムが析出し、回りより密度の小さい $H_2O$ 濃化液が排出されるために、力学的に不安定な状態になり、自然発生的な微小な外乱が加わることによつて、Finger型上昇流が発生している。発生する場所は不規則で、時間とともにその数が増加している((b), (c))。さらに時間が経過すると、Finger型上昇流は整理統合されて大きな上昇流に発達し、その数は減少している((d))。この過程では上昇流の盛衰が激しく、より安定な上昇流だけが成長する。この時期の固液共存相内にはチャンネルが形成されているが、その位置と発達したFinger型上昇流の位置が一致する。従つて、液相内のFinger型上昇流が固液共存相内の融液を吸引し、チャンネル形成の誘因となるという推論<sup>9)10)</sup>を裏付けている。Photo. 2に、モールド壁面に生成したチャンネルの経時変化を示す。時間経過とともにFinger型上昇流が衰退している様子がわかる。これは、凝固界面で連続的に $H_2O$ 濃化液が排出されることによつて、上方の塩化アンモニウム水溶液の濃度が低下し、Finger型上昇流の駆動力である濃度差が小さくなるためと考えられる。この時期は $H_2O$ 濃化液の供給源は固液共存相内からと推察され、固液共存相内のチャンネルの延長上の上昇流だけ残っている。

### 3.2 Diffusive interface の模型実験

アクリル製容器内に、塩化アンモニウム水溶液の濃度が上方は小さく、下方は大きくなるように安定成層させ

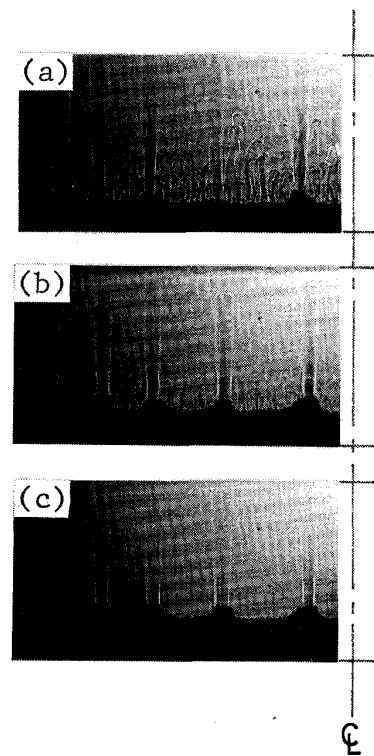


Photo. 2. Transitional change in finger interface in the large magnification ((a) 1740 s, (b) 2640 s, (c) 3600 s).

て底面を加熱した。シャドウグラフ法で可視化した対流の観察結果は次のとおりである<sup>12)</sup>。加熱面上にセル状の対流が生成し、時間経過とともにその上方に水平なDiffusive interfaceを形成する。その生成機構は、下からの加熱による密度の不安定成層に起因する対流が発生し、濃度勾配による密度差と釣り合った高さまで高温流体が上昇して層を形成すると考えられる。実験では、形成された一つのDiffusive interfaceが次の過程での加熱面となり、順次、その上方にDiffusive interfaceを生成することが観察された。

## 4. 理論解析

### 4.1 二重拡散現象の数学的モデル

二重拡散現象を記述する基礎式は、流れを規定する連続の式と運動方程式、および、熱と物質の収支式であり、 $x-z$ の二次元系では次のように表される。なお、密度は温度と濃度に比例すると置き、物性値は、温度、濃度によらず一定とする<sup>13)</sup>。

(連続の式)

<sup>12)</sup> 本研究では、二重拡散現象の凝固プロセスへの適用を念頭において、Diffusive interfaceに関する実験結果については簡略な表現に止めた。

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \dots\dots\dots (1)$$

(運動方程式)

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + w \frac{\partial u}{\partial z} \\ = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} + \nu \left\{ \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right\} \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial w}{\partial x} + w \frac{\partial w}{\partial z} \\ = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} + \nu \left\{ \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right\} \\ - g \{ \beta_T (T - T_0) - \beta_C (C - C_0) \} \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

(熱収支式)

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} + w \frac{\partial T}{\partial z} = \kappa_T \left\{ \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right\} \dots\dots\dots (4)$$

(物質収支式)

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + w \frac{\partial C}{\partial z} = \kappa_C \left\{ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right\} \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 $T_0, C_0$  は融液の基準の温度と濃度、 $\beta_T$  と  $\beta_C$  は、温度体積膨張係数と濃度体積膨張係数である。

これらの式から得られる無次元数は、熱レイリー数  $Ra_T (= g\beta_T \Delta T L^3 / \kappa_T \nu)$ 、溶質レイリー数  $Ra_C (= g\beta_C \Delta C L^3 / \kappa_T \nu)$ 、プラントル数  $Pr$ 、ルイス数  $Le$  である。つまり、次のような関数系で二重拡散現象は支配されている。

$$f(Ra_T, Ra_C, Pr, Le) = 0 \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 $Pr$  と  $Le$  は物性によって決まる。したがって、操作条件で変化し得る無次元数は  $Ra_T$  と  $Ra_C$  である。

#### 4.2 二重拡散現象の分類化

重力の向きと逆向き方向を  $z$  の正にとつた系を考える。温度、濃度、密度は  $z$  方向に直線的に分布しているとす。熱と溶質のレイリー数中の温度差  $\Delta T$  と濃度差  $\Delta C$  を、温度と濃度の勾配を考えた表式  $(dT/dz) \cdot L, (dC/dz) \cdot L$  で置きかえると、温度勾配、濃度勾配によつて  $Ra_T$  と  $Ra_C$  は正にも負にもなり得る。対象とする系では、 $\beta_T$  と  $\beta_C$  は正とする。つまり、温度が高くなると密度は減少し、濃度が高くなると密度は増加する物質を対象にする。また、熱拡散係数  $\kappa_T$  の方が物質の拡散係数  $\kappa_C$  より大きい場合 ( $Le > 1$ ) について考える。

二重拡散現象には、成層条件の違いにより Finger 型

Table 1. Classification of double diffusive phenomena.

		Unstable stratification		Stable stratification	
		$\frac{\partial \rho}{\partial z} > 0$		$\frac{\partial \rho}{\partial z} = 0$	$\frac{\partial \rho}{\partial z} < 0$
$Ra_T > 0$	$Ra_C > 0$	Finger		Finger	Stable
$Ra_T > 0$	$Ra_C < 0$	—		—	Stable
$Ra_T < 0$	$Ra_C > 0$	Natural		Diffusive	—
$Ra_T < 0$	$Ra_C < 0$	Natural		Diffusive	Diffusive
$Ra_T > 0$	$Ra_C = 0$	—		Stable	Stable
$Ra_T = 0$	$Ra_C = 0$	Natural		—	—
$Ra_T < 0$	$Ra_C < 0$	—		—	—
$Ra_T = 0$	$Ra_C > 0$	Natural		—	—
	$Ra_C = 0$	—		Stable	—
	$Ra_C < 0$	—		—	Stable

と Diffusive 型があるが、それらの起き得る条件を分類化して Table 1 に示す。  $Ra_T > 0, Ra_C > 0$  の場合は高温、高濃度の流体が上方にあり、低温、低濃度の流体が下方にある場合である。密度が安定に成層していれば対流は起こらないが、熱の拡散によつて密度が不安定な状態になると、Finger 型の対流が生成する。  $Ra_T > 0, Ra_C < 0$  の場合は高温、低濃度の流体が上方にあり、低温、高濃度の流体が下方にある場合である。温度と濃度の両者を考慮した密度は、上方が小さく下方が大きいうように安定な分布となつている。  $Ra_T < 0, Ra_C > 0$  の場合は低温、高濃度の流体が上方にあり、高温、低濃度の流体が下方にある場合である。密度は上方が大きく下方が小さいために不安定な分布となつており、上下間の流体が入れ代わつていわゆる自然対流が起きる。  $Ra_T < 0, Ra_C < 0$  の場合は低温、低濃度の流体が上方にあり、高温、高濃度の流体が下方にある場合である。密度が安定に成層していれば対流は起こらないが、熱の拡散によつて密度が不安定な状態になると Diffusive 型の対流となる。一般に濃度が不安定に成層しているとき Finger 型となり、温度が不安定に成層しているとき Diffusive 型となると言える。また、均一温度場中 ( $Ra_T = 0$ ) で、  $Ra_C > 0$  の場合は高濃度の流体が上方に成層して、密度は不安定に分布しており、濃度差による密度差に起因して密度流れが起こる。その他の場合の均一温度場では安定である。均一濃度場 ( $Ra_C = 0$ ) で  $Ra_T < 0$  の場合は、高温の流体が下方に成層して、密度は不安定な状態になつており、自然対流が発生する。一般に、  $Ra_T = 0$  または  $Ra_C = 0$  の場合で、さらに、密度が不安定な状態にあるとき自然対流となる。

Table 1 を、  $Ra_T$  対  $Ra_C$  の平面上にまとめると Fig. 2 のようになる。第一象限は、温度は安定に成層しているが、濃度が不安定に成層している場合であり、  $Ra_T > Ra_C$  では安定になり  $Ra_T < Ra_C$  では Finger 型となる。第二象限は、温度も濃度も安定に成層している場合で、

<sup>13</sup> 二重拡散現象では、温度、密度の不安定成層が緩和しようとする比較的短い時間を対象とし、それらの変化量も小さい。

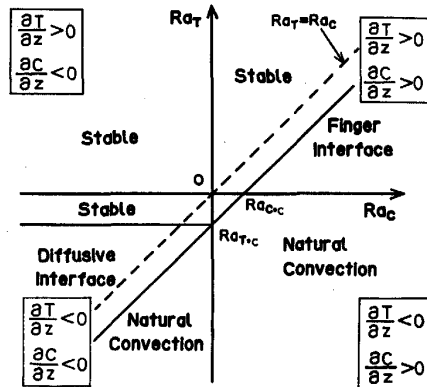


Fig. 2. Schematic diagram of double diffusive phenomena.

対流は起きない。第三象限は、温度は不安定に成層しているが、濃度は安定に成層している場合で、 $Ra_T > Ra_C$ では Diffusive 型となり、 $Ra_T < Ra_C$ では自然対流となる。第四象限は温度も濃度も不安定に成層している場合で、自然対流が起きる。粘性を考慮にいとると、Fig. 2に示すように境界は  $Ra_T = Ra_C$  の直線より不安定側にずれることになる<sup>14</sup>。つまり、粘性は流動を妨げ、安定化に働くからである。以上のことから、自然対流は、温度あるいは濃度が不安定状態から安定状態へ移行する現象であるが、二重拡散現象は、どちらか一方が安定状態から不安定状態へ移行する現象であると言える。濃度が不安定に成層しているとき、一方向凝固にみられる Finger 型上昇流が発生すると考えられる。

#### 4.3 二重拡散現象の数値シミュレーション

4.1 節の(1)~(5)式で記述した数学的モデルを用いて、二次元矩形容器内(液深 25×横幅 100 mm)の二重拡散現象の数値シミュレーションを行った。計算で用いた物性値は、 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$  系のものを使い、 $Le = 1.3 \times 10^2$ 、 $Pr = 3.6$  である。Fig. 3 に示すように、左右対称系の中心線から壁までを計算領域とする。ここでは凝固初期に着目し、凝固による界面の移動は無視した。境界条件は、対称軸ではそれを横切る  $x$  方向の流れは無いとし、 $z$  方向の流れ、温度、濃度は対称性をもたせる。側壁では、流体は壁に粘着していることより、 $x$  方向にも  $z$  方向にも流れは無いとし、また断熱、不浸透の条件とする。冷却面では、流体は粘着し、温度と濃度は  $T_c$ 、 $C_c$  で一定かつ不浸透とする。上表面では、 $z$  方向の流れは無く、 $x$  方向の流れ、温度、濃度は対称性をもたせる。また、初期条件は、 $t=0$  で流体は静止しており、温度と濃度は一定とする。すなわち、

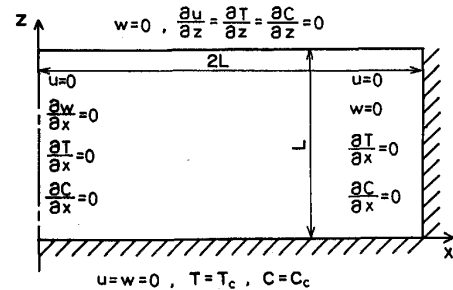


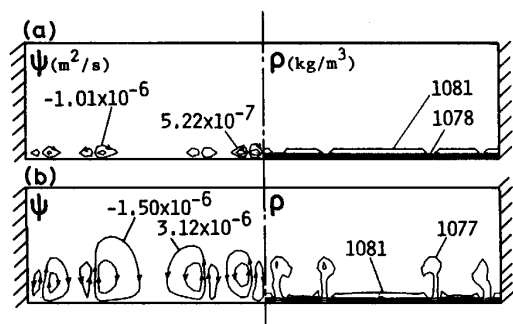
Fig. 3. Boundary conditions for finger interface simulation.

$$t=0 \text{ で } u = w = 0, T = T_0, C = C_0 \dots\dots(7)$$

数値解法では、流れ関数  $\psi$  と渦度  $\omega$  を導入して基礎式を風上差分法により差分化し、系内の縦横を  $20 \times 40$  の格子点に等分割して、加速過緩和法 (SOR 法)、交互方向陰解法 (ADI 法) によって収束計算した。時間きざみは、 $\Delta t = 0.25 \text{ s}$  とした。二重拡散現象は微小な密度変化によつて生成する現象のため、計算上の誤差を僅少にする必要がある。倍精度計算による精度の確保と、縦と横の計算方向を往復にして、できるだけ計算誤差の蓄積の方向性を解消させた。ただし、以上の条件だけでは  $z$  方向のみの一次元問題となり対流は起こり得ない。そこで、計算開始時に冷却面に外乱を加える目的で、メッシュ点の一つおきに濃度が 1% 高いところを設定した。なお、この計算には名古屋大学大型計算機センターの FACOM-VP 200 を使用したが、平均計算時間は、時間きざみ 10 ステップ当たり 60 s 程度であった。

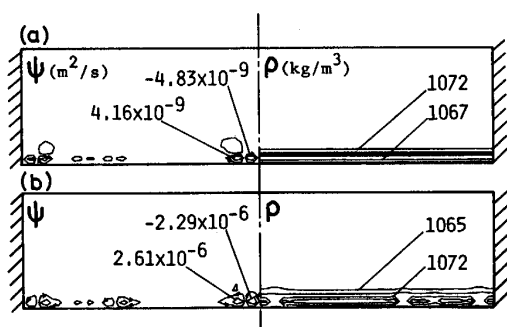
Fig. 4 は、3.1 節の実験条件と対応させて、温度と濃度の成層条件を  $Ra_T = 9.6 \times 10^6$ 、 $Ra_C = 1.5 \times 10^7$  としたときの計算結果であり、流れ関数と密度の等高線を、冷却開始からの経時変化として示している。ここで密度場に着目すると、 $t = 2.5 \text{ s}$  後の図 (a) では、冷却面で排出される融液 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) の密度が小さいために、冷却面近傍で密度の逆転が起こっており、不安定な状態となっている。また、そのために冷却面近傍に渦の発生が認められる。7.5 s 後の図 (b) では、この不安定状態が進行して明確な Finger 型の上昇流が生成している。これは、濃度と温度の両者の影響を考慮した正味の密度の小さいものが上昇し、濃度による密度差が温度による密度差より大きいため、温度が不安定成層の方向に移行するためである。Fig. 5 は、 $Ra_T = 1.9 \times 10^7$ 、 $Ra_C = 1.5 \times 10^7$  のときの計算結果であり、Fig. 5 に比べて  $Ra_T$  が 2 倍になったときの計算結果である。Fig. 5 と同様に、2.5 s 後に冷却面上に小さな渦が発生するが、この場合には時間が経過しても渦の発達が抑制されたままである。10 s 後を示す図 (b) でも上昇流は見られない。

<sup>14</sup> Fig. 2 では、粘性の効果はレイリー数に依存しないとして、模式的に境界を示した。



$Ra_T = 9.6 \times 10^6, Ra_C = 1.5 \times 10^7$

Fig. 4. Computed results for finger interface ((a) 2.5 s, (b) 7.5 s).



$Ra_T = 1.9 \times 10^7, Ra_C = 1.5 \times 10^7$

Fig. 5. Computed results for stable state ((a) 2.5 s, (b) 10 s).

これは、濃度差による密度差よりも温度差による密度差の方が大きいために上昇流が抑制されているためと推察される。つまり、冷却面で排出された融液が低温、低濃度でも、密度が母液の密度より大きいために安定状態を保っていると考えられる。従つて、Finger interface を生成させない条件は、 $Ra_T > Ra_C$  であると言える。このことは4・2節の結果と一致する。

なお、Diffusive interface が生成した3・2節の低温模型実験系についての計算も行ったが、その対流様式が再現できたことにより、数学的モデル、および、数値計算法の健全性が確認された。

### 5. 凝固プロセスにおける二重拡散現象

二重拡散現象は熱と溶質の不安定成層の条件下で発生することに着目して、凝固プロセスにおける融液内の熱溶質対流について考察する。3・1節では、 $NH_4Cl-H_2O$  系を用いて凝固の低温模型実験を行ったが、ここでは合金系を対象とする。

#### 5.1 一方向凝固実験

Sn-Pb 合金 (共晶温度 456.5 K, 共晶組成 38.1 wt% Pb) を用いて一方向凝固実験を行った。Fig. 6 に装置

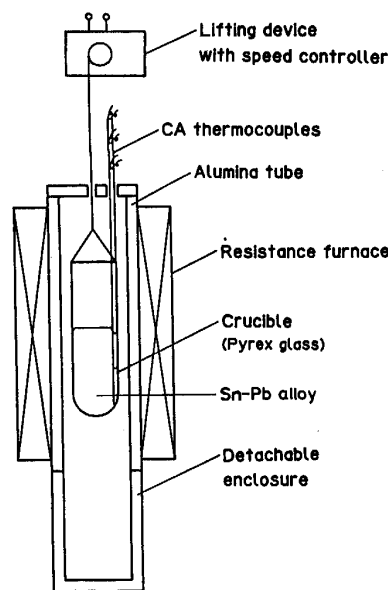


Fig. 6. Experimental apparatus for unidirectional solidification.

の概略図を示す。抵抗加熱炉の上部に昇降装置を設置し、鎖で吊したるつぼの位置を、任意に設定できるようにした。るつぼは 25 mmφ の Pyrex 製の試験管を用いた。炉は可変抵抗器により温度調節されており、るつぼ内に 30% Sn-70% Pb 合金 500 g を溶解させて下から上へ一方向凝固を行った。試料中の底、中央、表面に設置した熱電対により、温度変化を測定した。540 K で溶解させた試料を、るつぼ位置と炉の温度を調節して、 $2.6 \times 10^{-5}$  m/s の凝固速度で凝固させ、溶湯の下端が 453 K, 上端が 493 K になるように設定した。この状態で 40 min 保持したが、これはデンドライトを十分成長させるためと、チャンネル近傍のデンドライトを融解させてチャンネルを成長させるためである。その後、炉の電源を切り、るつぼを下降させて急冷凝固させたが、これは、凝固過程に形成されたチャンネル内に、柱状デンドライトを生成させないようにして、他の部分との凝固組織の違いを明確にするためである。

Photo. 3 は、一方向凝固させた Sn-Pb 合金全体の表面写真である。表面組織の大部分はデンドライトであるが、その中に、スケールに平行した凝固方向にフレックルが生成している。この部分を拡大したのが Photo. 4 である。Photo. 4 からわかるように、フレックル近傍のデンドライトは、Fig. 7 に模式的に示すように、フレックルの先端方向に交差するように成長しており、デンドライトが交差する場所への融液の集中を促すためチャンネルが生成しやすくなると推察され、その結果として生成したチャンネルが凝固時にフレックルとして固

定化されると考えられる。本実験では、フレックルはるつば壁面に沿って生成したが、壁面ではデンドライト間隔が粗くなっていると考えられ、流通抵抗が小さくなるために、融液の集中が促進されたと推察される。Photo. 5 は、試料の下から 3.5 cm のところの横断面の顕微鏡写真を示す。(a) は、横断面の中央部の組織の写真で、垂直方向に伸びた柱状デンドライト組織の横断面に相当する。(b) はフレックル部の横断面の写真を示すが、分岐状柱状晶のデンドライト構造が見られ、中央部の組織との明らかな差異が見られた。

### 5.2 凝固初期における融液対流のシミュレーション

基礎式は、4.1 節で示した(1)~(5)式である。これらの式に、本実験で採用した Sn-Pb 合金の物性値と、5.1 節に示した実験の操作条件を与えて解けば、一方向

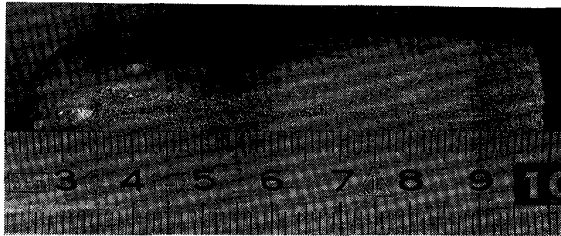


Photo. 3. Overview of the surface of solidified Sn-Pb ingot.



Photo. 4. Photograph of a freckle formed in dendrite matrix.

凝固実験における凝固初期の融液内対流をシミュレートできる。なお、対象とする系は、縦 6.25 mm、横 25 mm の二次元の左右対称系とし、計算領域は対称軸から壁までとした。なお、本実験系での無次元数は、 $Ra_C = 1.5 \times 10^5$ 、 $Ra_T = 4.2 \times 10^3$ 、 $Le = 3.6 \times 10^3$ 、 $Pr = 2.3 \times 10^{-2}$  であつた。時間きざみは  $\Delta t = 0.03$  s とした。

数値計算によつて得られた、凝固開始後 0.81 s の流れ関数、温度、濃度、密度についての各等高線を Fig. 8 に示す。凝固界面で、密度の不安定成層によつて、Finger 型上昇流が生成している。金属は熱伝導率が大きいため、温度場に注目すると、対流による影響は比較的小さく、等温線の形状変化は少ない。そのため、濃度差による密度差によつて、上昇流が生成していると言える。Fig. 8 から、合金系でも凝固初期において、Finger 型上昇流が発生することが明らかとなつた。この上昇流が、固液共存相内の密度逆転層にチャンネルを

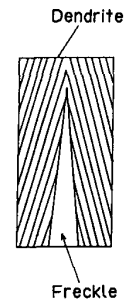


Fig. 7. Schematic view of directional structure of dendrite around a freckle.

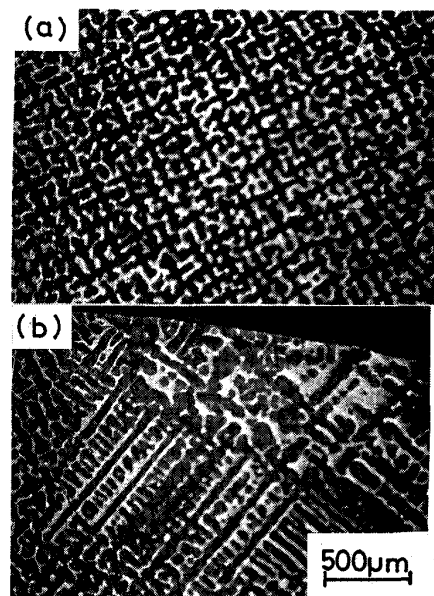


Photo. 5. Comparison of microstructures in (a) matrix and (b) freckle areas.

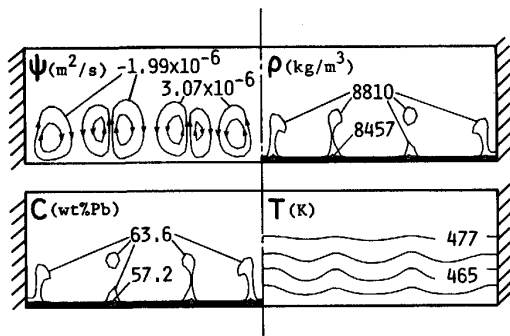


Fig. 8. Computed results for finger interface formation in the case of unidirectional solidification of Sn-Pb system.

誘発すると考えられる。

### 5.3 フレックルの防止策

フレックルを防止するためには、その誘因となる Finger 型上昇流を抑制する必要がある。Finger 型上昇流は、凝固界面で排出される融液と、母液との密度差が駆動力となるから、この密度差を相殺するように、凝固界面近傍に温度勾配をつけることが一つの防止法である。また、Finger 型上昇流の吸引、攪乱作用を抑制するために、凝固速度を Finger 型上昇流の上昇速度よりも速くすることである。

## 6. 結 言

二重拡散現象は、気体または液体状態から固体材料を製造するプロセスにおいて静止流体相から自動的に発生する非定常な対流の様式であり、その制御技術の確立は、高機能材料の開発において肝要である。本研究では、垂直一方向凝固における二重拡散現象に着目して、融液内の熱溶質対流の理論解析と模型実験を行い、次の結論を得た。

1) 温度、濃度の成層条件を明確にして、NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O 系を用いて二重拡散現象の低温実験を行い、シャドウグラフ法を用いて液相内の対流現象の可視化を行った。

2) 二重拡散現象を理論式に基づいて検討した結果、現象の支配的な無次元数は、熱レイリー数 ( $Ra_T$ ) と溶質レイリー数 ( $Ra_C$ ) であることが判明した。 $Ra_T$  対  $Ra_C$  のグラフ上で、Diffusive interface と Finger interface の生成条件を分類化して図示することが可能となった。

3) 合金系の凝固プロセスにおける、フレックルの生成要因を検討するために、NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O 系および Sn-Pb

合金系の垂直一方向凝固実験と、それらの系の初期凝固過程における融液内の熱溶質対流の数式シミュレーションを行った。その結果、凝固初期に発生する Finger 型上昇流がチャンネルを誘発し、フレックルの起源となることが示唆された。

4) フレックル形成を防止するためには、融液の Finger 型上昇流を抑制する必要がある、熱レイリー数を規定する温度勾配と、凝固速度の適正な設定が肝要である。

## 記 号

C: 溶質濃度 (wt%),  $\Delta C$ : 初期における液相内濃度差 ( $= C|_{z=L} - C|_{z=0}$ ) (wt%), g: 重力加速度 ( $m/s^2$ ), L: 代表長さ (m), Le: ルイス数 ( $= \kappa_T/\kappa_C$ ) (-), Pr: プラントル数 ( $= \nu/\kappa_T$ ) (-),  $Ra_C$ : 溶質レイリー数 (-),  $Ra_T$ : 熱レイリー数 (-), T: 温度 (K),  $\Delta T$ : 初期における液相内温度差 ( $= T|_{z=L} - T|_{z=0}$ ) (K), t: 時間 (s), u: x 方向の速度成分 (m/s), w: z 方向の速度成分 (m/s), x: 水平方向の距離 (m), z: 鉛直方向の距離 (m),  $\beta_C$ : 濃度体積膨張係数 (1/wt%),  $\beta_T$ : 温度体積膨張係数 (1/K),  $\kappa_C$ : 拡散係数 ( $m^2/s$ ),  $\kappa_T$ : 熱拡散係数 ( $m^2/s$ ),  $\mu$ : 粘性係数 (Pa·s),  $\nu$ : 動粘性係数 ( $m^2/s$ ),  $\rho$ : 密度 ( $kg/m^3$ ),  $\psi$ : 流れ関数 ( $m^2/s$ ),  $\omega$ : 渦度 (1/s)

## 文 献

- 1) S. OSTRACH: J. Fluid Eng., 105 (1983), p. 5
- 2) J. S. TURNER: Ann. Rev. Fluid Mech., 6 (1974), p. 37
- 3) H. E. HUPPERT and J. S. TURNER: J. Fluid Mech., 106 (1981), p. 299
- 4) C. F. CHEN and D. H. JOHNSON: J. Fluid Mech., 138 (1984), p. 405
- 5) 熊谷幹郎: 化学工学, 48 (1984), p. 46
- 6) A. F. GIAMEI and B. H. KEAR: Metall. Trans., 1 (1970), p. 2185
- 7) S. M. COPLEY, A. F. GIAMEI, S. M. JOHNSON and M. F. HORNBECHER: Metall. Trans., 1 (1970), p. 2193
- 8) A. SAMPLE and A. HELLAWELL: Metall. Trans. B, 13 (1982), p. 495
- 9) A. K. SAMPLE and A. HELLAWELL: Metall. Trans. A, 15 (1984), p. 2163
- 10) 河村俊樹, 浅井滋生, 軋 廠: 鉄と鋼, 74 (1988), p. 310
- 11) C. F. CHEN and J. S. TURNER: J. Geoph. Res., 85 (1980), p. 2573
- 12) H. E. HUPPERT and J. S. TURNER: J. Fluid. Mech., 100 (1980), p. 367
- 13) J. S. TURNER and L. B. GUSTAFSON: J. Volc. Geothermal Res., 11 (1981), p. 93
- 14) 森 信幸, 大城桂作: 日本金属学会誌, 50 (1986), p. 486
- 15) 大中逸雄, 松本雅充: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 1698
- 16) S. THANGAM, A. ZEBIB and C. F. CHEN: J. Fluid Mech., 116 (1982), p. 363
- 17) T. L. BERGMAN and A. UNGAN: Int. J. Heat Mass Trans., 29 (1986), p. 1695