

凝固界面の安定性に及ぼす重力の影響

解 説

宮田 保教*・鈴木 俊夫*²

Interfacial Stability during Solidification under Microgravity Environment

Yasunori MIYATA and Toshio SUZUKI

1. はじめに

近年、米国のスペースシャトルやソ連のミールが初期の宇宙探査段階から宇宙環境の応用利用段階となり、さまざまな利用が試みられている。また、90年代には宇宙基地が建設され、微小重力環境の実利用がなされようとしている。

微小重力環境は、重力に起因する乱れのない大結晶や高純度結晶の製造、比重差のある金属間の合金や新しい機能材料の開発などの観点から注目を集めている。しかし、鋳物をはじめ、金属材料の鋳造においては、その過程において融液中の流動を伴い、単結晶製造においては融液中の自然対流に起因する欠陥が問題となっている。流動の寄与や自然対流の寄与の解明の場として微小重力環境の利用が期待されている。

上記のような期待のもとに微小重力下での凝固実験がスペースシャトル実験 SL1¹⁾、D1 で行われ^{2)~4)}、日本の FMPT、国際協力実験 IML-2 でもなされようとしている。地上における凝固実験により、自然対流が凝固に寄与をしていることが明らかにされている⁵⁾。宇宙においては D1 実験などにより、微小重力下での凝固においては凝固界面が安定となり、デンドライトが粗大化することなどが判明してきた⁶⁾。共晶に関する凝固においては共晶層間隔が測定されているが、粗大化するもの、微細化するものがあり、これが重力に起因した流れによるものか、あるいは合金種によるものか⁷⁾⁸⁾、現時点では不明である。(一般的には共晶凝固に対する重力の影響は、他の界面形態に対する影響に比して小さいと考えられているが。) いずれにせよ、これらは重力が凝固現象にかなり微妙に関与していることを示しているといえよう。

一方、重力の凝固現象に対する寄与は、理論的観点からも、同時に解明が進められてきた。これらの理論はまだ確定したものとは必ずしも言えないが、宇宙での凝固

実験が日本でも本格化する現時点で、これらの理論的進歩を概観することは、今後の凝固に対する重力の影響に関する研究及びその利用において有益であろう。

凝固に対する重力の寄与の理論的解明は幾つかの手法により為されている。それらは、計算機を用いた解法、純解析的手法、凝固モデルによる研究などであろう。また、対象とする凝固界面としては、平らな界面、デンドライト界面が主である。

凝固現象は熱移動問題、物質移動問題、流れの問題であると同時に、自由境界問題である。また、凝固現象は非平衡熱力学のパターン形成の問題としても研究がなされている。このような複合問題を解くことは一般的には非常に難しい問題である。たとえ流れの寄与を考慮しないとしても、解析的な解が求められる例はわずかである。ここでは、今までに提出された理論の代表的なものについて紹介する。

2. 平らな界面での凝固における重力の寄与

本節では、解析解も求められており、摂動理論による安定性解析(ある与えられた凝固条件下での安定成長限界の決定)もなされている、平らな界面での凝固に対する重力の影響を検討する。ここで紹介する例は S. R. CORIELL らによりなされた研究である⁹⁾。彼らは純拡散理論である Mullins-Sekerka^{10)~13)}の摂動理論に融液中の流れ^{14)~19)}を考慮した。さらに、微分方程式を線形化(摂動の発生を扱うには近似として十分であるが、摂動の発達には適用できない)し簡易化し、計算機によりこの方程式の解を求め、重力に起因する流れによる不安定を検討している。対象とした系は、 x 方向(重力ベクトルと逆方向)に成長する鉛-すず合金系のように、温度場が界面の安定化要因で溶質場が界面の不安定要因となる系である。

2.1 基礎方程式

まず、融液の密度 ρ は温度 T 、溶質濃度 C に次のよ

平成元年 11 月 2 日受付 (Received Nov. 2, 1989) (依頼解説)

* 長岡技術科学大学助教授 理博 工博 (Nagaoka University of Technology, 1603-1 Kamitomiokamachi Nagaoka 940-21)

*² 東京大学工学部助教授 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

Key words : microgravity ; solidification ; stability ; interface ; dendrite ; flow.

うに依存するとする。

$$\rho = \rho_0 [1 - \alpha(T - \bar{T}) - \alpha_c(C - \bar{C})] \dots\dots\dots(1)$$

\bar{T} , \bar{C} は基準とする温度, 溶質濃度であり, ρ_0 は基準温度, 基準濃度における密度, α と α_c は定数である。

z 方向への界面成長速度を V とし, 界面とともに動く移動座標系で考える。系を規定する方程式は次のように与えられる。

流れ場:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0 \dots\dots\dots(2)$$

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} - (\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} = -\frac{1}{\rho_0} \vec{\nabla} P + \nu \nabla^2 \vec{u} - \vec{g} [\alpha(T - \bar{T}) + \alpha_c(C - \bar{C})] \dots\dots\dots(3)$$

温度場:

$$\frac{\partial T}{\partial t} - (\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}) T + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) T = \kappa \nabla^2 T \dots\dots\dots(4)$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} - (\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}) T_s = \kappa_s \nabla^2 T_s \dots\dots\dots(5)$$

溶質場:

$$\frac{\partial C}{\partial t} - (\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}) C + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) C = D \nabla^2 C \dots\dots\dots(6)$$

ここでそれぞれの変数は, \vec{u} : 実験室系で測られた融液の速度, P ; 圧力, ν : 融液の動粘度, T, T_s : 液相, 固相の温度, C ; 液相の溶質濃度, κ, κ_s : 液相, 固相の温度拡散係数, D ; 液相中の溶質の拡散係数, \vec{g} ; 重力ベクトルである。また, 流れに関しては Boussinesq 近似がなされている。

境界条件は次のように与えられる。

溶液流れの連続性:

$$(\vec{v} \cdot \vec{n})(\rho_L - \rho_S) = (\vec{u} \cdot \vec{n})\rho_L \dots\dots\dots(7)$$

温度の連続性:

$$T_{SI} = T_I = T_M + mC_I - T_M \Gamma K \dots\dots\dots(8)$$

熱流束の保存:

$$(\vec{v} \cdot \vec{n})L_V = (-K_L \vec{\nabla} T + K_S \vec{\nabla} T_s) \cdot \vec{n} \dots\dots\dots(9)$$

溶質流束保存:

$$(\vec{v} \cdot \vec{n})(C_{SI} - C_I) = (\rho_L / \rho_S) D (\vec{n} \cdot \vec{\nabla}) C \dots\dots\dots(10)$$

ここで, T_I, T_{SI} は液相, 固相の界面温度, \vec{v} は界面速度, ρ_L, ρ_S は界面での液相, 固相の密度, \vec{n} は界面に垂直な単位ベクトルである。 L_V は単位体積当たりの凝固潜熱, K_L, K_S は液相, 固相の熱伝導率, C_{SI}, C_I は界面における固相, 液相の界面濃度である。 T_M, m, Γ, K は純溶液の凝固温度, 液相線勾配, ギブス=トムソン係数, 界面曲率である。

これらの方程式の定常成長の解 (サフィックス「0」で示す) は

$$\vec{u}_0 = (0, 0, -\varepsilon V) \\ T_0 = d_1 - \kappa G_L / V \cdot \exp(-V^* z / D)$$

$$T_{s0} = d_2 - \kappa_s G_S / V \cdot \exp(-Vz / \kappa_s) \\ C_0 = C_\infty + (1 - k) / k \cdot C_\infty \exp(-V^* z / D) \dots\dots\dots(11)$$

ここで, $\varepsilon = \rho_S / \rho_L - 1$, $V^* = V \cdot \rho_S / \rho_L$ であり, G_S, G_L, d_1, d_2 は初期条件より決められる。

これらを用いて, 定常成長解からのずれの場 $\vec{W}, T', T_s', C', P_1$ を定義する。

$$\left. \begin{aligned} \vec{u} &= \vec{u}_0 + \vec{W}(x, y, z, t) \\ T &= T_0 + T'(x, y, z, t) \\ C &= C_0 + C'(x, y, z, t) \\ T_s &= T_{s0} + T_s'(x, y, z, t) \\ P &= P_0 + P_1(x, y, z, t) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(12)$$

このとき界面形状は

$$z = z_{SL}(x, y, t) \dots\dots\dots(13)$$

とする。

ずれの場に関する方程式は次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{W} &= 0 \\ \frac{\partial \vec{W}}{\partial t} - V^* \frac{\partial \vec{W}}{\partial z} &= -\frac{1}{\rho_0} \vec{\nabla} P_1 \\ &+ \nu \vec{\nabla}^2 \vec{W} - \vec{g}(\alpha T' + \alpha_c C') \\ \frac{\partial T'}{\partial t} - V^* \frac{\partial T'}{\partial z} + W_z \frac{\partial T_0}{\partial z} &= \kappa \nabla^2 T' \\ \frac{\partial T_s'}{\partial t} - V \frac{\partial T_s'}{\partial z} &= \kappa_s \nabla^2 T_s' \\ \frac{\partial C'}{\partial t} - V^* \frac{\partial C'}{\partial z} + W_z \frac{\partial C_0}{\partial z} &= D \nabla^2 C' \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(14)$$

定常解からのずれは小さいとして, 線形化が成されている。(14)の第2式は Curl をとることにより,

$$\frac{\partial (\nabla^2 W_z)}{\partial t} - V^* \frac{\partial (\nabla^2 W_z)}{\partial z} = \nu \nabla^4 W_z + g(\alpha \nabla_1^2 T' + \alpha_c \nabla_1^2 C') \dots\dots\dots(15)$$

のように, (\vec{W} の z 成分) のみに関する式に変形できる。ここで, $g = |\vec{g}|$, $\nabla_1^2 = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2$ である。同様にしてずれの場に関する境界条件も書き直すことができる。

2.2 安定性解析

これらの方程式の解の安定性を調べるために摂動場 W_z, T', T_s', C' および界面形状 z_{SL} の時間依存性, x, y 依存性は次式で表されると仮定する。

$$\left. \begin{aligned} W_z &= \hat{W}_z(z) \exp(\sigma t + i\omega_x x + i\omega_y y) \\ T' &= \hat{T}(z) \exp(\sigma t + i\omega_x x + i\omega_y y) \\ T_s' &= \hat{T}_s(z) \exp(\sigma t + i\omega_x x + i\omega_y y) \\ C' &= \hat{C}(z) \exp(\sigma t + i\omega_x x + i\omega_y y) \\ z_{SL} &= \hat{z} \exp(\sigma t + i\omega_x x + i\omega_y y) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(16)$$

$\sigma, \omega_x, \omega_y$ を定数とし, x, y 座標への依存性を上式で分離し, 係数 $\hat{W}_z, \hat{T}, \hat{T}_s, \hat{C}$ は z 座標のみに依存すると仮定している。 \hat{z} は定数とする。方程式は z に関する微分のみを含む次の形になる。

$$\begin{aligned}
 L \left\{ \nu L + V^* \frac{\partial}{\partial z} - \sigma \right\} \hat{W}_z &= g\omega^2 (\alpha \hat{T} + \alpha_c \hat{C}) \\
 \left\{ \kappa L + V^* \frac{\partial}{\partial z} - \sigma \right\} \hat{T} &= \hat{W}_z G_L \exp \left(-\frac{V^* z}{\kappa} \right) \\
 \left\{ \kappa_s L + V \frac{\partial}{\partial z} - \sigma \right\} \hat{T}_S &= 0 \\
 \left\{ DL + V^* \frac{\partial}{\partial z} - \sigma \right\} \hat{C} &= \hat{W}_z G_L \exp \left(-\frac{V^* z}{D} \right)
 \end{aligned}
 \tag{17}$$

ここで、 $L = \partial^2 / \partial z^2 - \omega^2$ 、 $\omega^2 = \omega_x^2 + \omega_y^2$ である。これらが摂動に関する常微分方程式である。

ある与えられた平均溶質濃度、成長速度のもとで、 x, y 方向での場の振動 ω をパラメーターとして解を求め、そのときの時間依存パラメーター σ の符号を調べる。通常の摂動安定性理論と同様に σ が正であればその摂動は発達し、界面は不安定となり、零または負であれば摂動は縮退し界面は安定となる。計算上は $\sigma = 0$ で解を求めその解の近傍での振るまいを調べればよい。また、計算においては $z = \infty$ の条件が必要であるが、これに対しては十分大きな z の値のところで

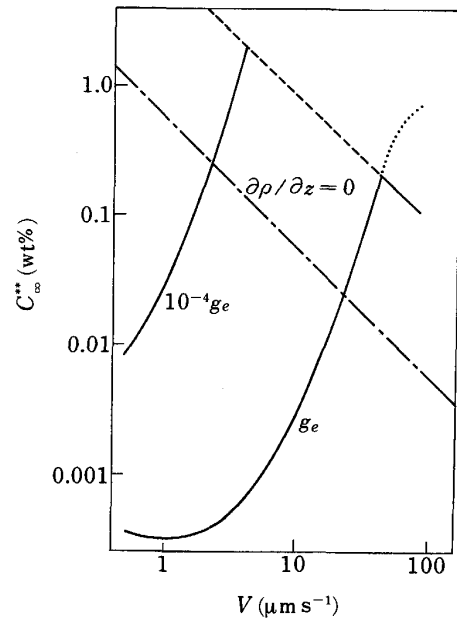
$$\hat{W}_z = \frac{\partial \hat{W}_z}{\partial z} = \hat{T} = \frac{\partial \hat{C}}{\partial z} = 0 \tag{18}$$

の条件を課している。

著者らは次のように解いている。原理的には上に求めた常微分方程式は、8個の線形一次方程式になる。有為な解は、これら8個の線形一次方程式の作る行列式の値が零でないときに得られるので、安定-不安定の遷移が起こるのは行列式が零となる条件のときである。この条件のときの ω と他の特性量との関係を求めれば、それが安定-不安定遷移の条件である。具体的には Scott と Watts²⁰⁾ により開発されたプログラム Suport により解いている。

2.3 重力の影響

このようにして鉛-すず合金の上方向への凝固に対して安定条件を求めた。ある与えられた温度勾配のもとでの、安定-不安定遷移を起こす成長速度 V と平均溶質濃度 C_{∞}^{**} の関係を示したのが Fig. 1 である。Fig. 1 の線より下の成長速度、平均溶質濃度の領域が安定成長の領域である。成長速度が大きい場合には通常の流れを無視した、拡散支配の Mullins-Sekerka の摂動安定条件が支配的となる (Fig. 1 の右下りの線) が、成長速度が小さい場合には対流に起因する摂動が界面の安定性を支配している (Fig. 1 の左側の曲線) ことが分かる。特徴的なことは、凝固速度が遅いほど対流の影響が顕著となることである。興味深い点は地上においてはある限度以上に凝固速度を落としても、自然対流の影響が現れ、単結晶製造上は効果が得られないことを示している点である。図には、重力が地上の 10^{-4} 倍になった場合 (g_e が地上での重力加速度)、密度が一定の場合 ($\partial \rho / \partial z = 0$)



引用文献 S. R. CORIELL *et al.*, *J. Crystal Growth*, **49** (1980), p. 13
 Fig. 1. The critical concentration C_{∞}^{**} above which instability occurs as a function of the velocity V of directional solidification of lead containing tin for $G = 200$ K/cm.

も示されている。

この解析は連立微分方程式を解くために多くの工夫をしているが、最大の仮定は x, y 方向の場の依存性を式 (16) のように、正弦波的な周期性をもつ形に限定していることである。しかし、これはこの解が拡散方程式の基本解の一つであること、拡散支配の Mullins-Sekerka の摂動理論においても、摂動場は正弦波的な周期をもつこと、これらのことより妥当な仮定といえよう。

拡散支配の Mullins-Sekerka の摂動理論と、この解析の異なる点は摂動の発生源である。Mullins-Sekerka の摂動理論は、これを「拡散場の確率的なゆらぎ」であるとしている。これに対しこの解析では、この摂動の発生源を融液中の「対流のゆらぎ」にまで拡大している。そのために、拡散支配の Mullins-Sekerka の摂動理論において得られた条件よりも強い安定-不安定条件も得られたといえる。この点が、この研究の物理的観点からの特徴であるといえよう。

3. 過冷凝固デンドライト界面に対する重力の寄与

ここでは、過冷デンドライト凝固に対する自然対流の寄与を純解析的に検討している研究²¹⁾を紹介する。凝固問題それ自身が難問であり、さらに融液中の流動まで考慮して解析することは、どのような手法をとるにしろ非常に難しい問題である。この研究は、融液中の流動がデンドライト凝固にどのように寄与しているかも明らかにしており、鋳物のように融液中に流動を伴う製造法に

対する観点からも、有益な示唆を与えよう。

最初に、デンドライトは先端近傍では回転放物体で近似できるとし、この回転放物体の回りの軸方向（デンドライトの成長軸方向）の流れを求める。次いで、この流れの場における融液中の温度を求め、最後に結晶異方性に基づいてデンドライトの特性量を求めている。

3.1 回転放物体の回りの強制流れ

デンドライト先端形状は回転放物体でよく近似できるので、ここでは回転放物体の軸方向（デンドライトの成長軸方向）流れを求める²²⁾。

流れは z 軸負方向、大きさは U とし、デンドライトは z 軸正方向へ V で成長しているとする。液体は非圧縮性、流れは低レイノルズ数の流れとする。このような条件のもとではオセーン近似が適用できるので、定常な流れに対するナビエ=ストークス方程式は次式で与えられる

$$\left. \begin{aligned} \nabla \cdot \vec{u} &= 0 \\ \nu \nabla^2 \vec{u} - \frac{1}{\rho_0} \nabla P &= -(U + V) \frac{\partial \vec{u}}{\partial z} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (19)$$

が成り立つ。u は速度ベクトル、ν は動粘度、P は圧力、ρ₀ は密度である。

流れ関数 Φ, χ を次式により定義する。

$$\left. \begin{aligned} u_x &= \frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{1}{2k} \frac{\partial \chi}{\partial x} \\ u_y &= \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \frac{1}{2k} \frac{\partial \chi}{\partial y} \\ u_z &= \frac{\partial \Phi}{\partial z} + \frac{1}{2k} \frac{\partial \chi}{\partial z} + \chi \\ P &= \rho_0 (U + V) \frac{\partial \Phi}{\partial z} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (20)$$

流れ関数 Φ, χ の満たすべき方程式は式(19), (20)より

$$\nabla^2 \Phi = 0 \quad \nabla^2 \chi = -2k \frac{\partial \chi}{\partial z} \dots\dots\dots (21)$$

となる。ここで、k=(U+V)/2ν である。

デンドライト先端曲率半径 R で長さを無次元化し、無次元回転放物座標系 (ξ, η, φ) を導入する。流れ関数 Φ, χ は ξ のみに依存すると仮定すると、容易に解は求められ、

$$\Phi = A_\phi \log \xi + C_\phi \quad \chi = \frac{B_\chi}{2} E_1(kR\xi^2) + D_\chi \dots\dots (22)$$

と表される。E₁ は積分指数関数、A_φ, B_χ, C_φ, D_χ は境界条件より決められる定数である。

境界条件としては、無限遠 (z → ∞) で

$$u_z = -(U + V) \dots\dots\dots (23)$$

デンドライト先端で

$$\vec{u} \cdot \vec{n} = -V \quad \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0 \text{ (停留点)} \dots\dots\dots (24)$$

である。n は界面に垂直な単位ベクトルである。

この結果、流れは

$$\left. \begin{aligned} u_\xi &= \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2}} \left\{ \frac{U}{kR\xi} \frac{e^{-kR} - e^{-kR\xi^2}}{E_1(kR)} \right. \\ &\quad \left. + \xi U \frac{E_1(kR\xi^2) - E_1(kR)}{E_1(kR)} - \xi V \right\} \\ u_\eta &= -\frac{\eta U}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2}} \frac{E_1(kR\xi^2) - E_1(kR)}{E_1(kR)} \\ &\quad + \frac{\eta V}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2}} \quad u_\phi = 0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (25)$$

と求められる。

3.2 流れによるデンドライト近傍の温度場の変形

定常な流れ場中の液相、固相の温度場は、デンドライトが定常成長するときには、次式により決定される。

$$x \nabla^2 T = \vec{u} \cdot \nabla T \quad x_s \nabla^2 T_s = -V \frac{\partial T_s}{\partial z} \dots\dots\dots (26)$$

液相の温度分布は ξ 座標のみに依存すると仮定すると、液相温度に対する拡散方程式は次式のように変形される。

$$\frac{d}{d\xi^2} \left(\xi^2 \frac{dT}{d\xi^2} \right) - P_L \sqrt{\xi^2} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\xi^2}} \frac{\lambda}{\Lambda} \frac{e^{-\Lambda} - e^{-\Lambda\xi^2}}{E_1(\Lambda)} \right. \\ \left. + \sqrt{\xi^2} \left[\Lambda \frac{E_1(\Lambda\xi^2) - E_1(\Lambda)}{E_1(\Lambda)} - 1 \right] \right\} \frac{dT}{d\xi^2} = 0 \dots (27)$$

ここで、λ=U/V, Λ=kR=R(U+V)/2ν であり、P_L は液相温度のペクレ数である。ξ² について積分すると、液相の温度は以下ようになる。

$$\begin{aligned} T &= T_\infty - A_L \int_{\xi^2}^\infty F(\xi^2) d\xi^2 \\ F(\xi^2) &= -\exp \left\{ P_L (1 + \lambda) (1 - \xi^2) \right. \\ &\quad \left. + \left[-1 + \frac{Pr' e^{-\Lambda}}{E_1(\Lambda)} \right] \log \xi^2 + \frac{Pr'}{E_1(\Lambda)} \right. \\ &\quad \left. \times [-E_1(\Lambda) + E_1(\Lambda\xi^2) + E_2(\Lambda) - E_2(\Lambda\xi^2)] \right\} \end{aligned} \dots\dots\dots (28)$$

ここで、T_∞ は液相の無限遠の温度、Pr'=Pr·λ/(1+λ), Pr=ν/χ, E₂(x)=exp(-x)-xE₁(x) であり、A_L は境界条件により決められるべき積分定数である。

一方、固相温度 T_S に対する拡散方程式の解は次式で与えられる。

$$T_s = T_s^0 + B_s \exp \{-P_s(\xi^2 - \eta^2)\} \dots\dots\dots (29)$$

T_S⁰, B_S は定数で P_S は固相温度のペクレ数である。

3.3 流れ場中のデンドライト先端形状

通常の物質は結晶異方性を有し、その結果としてデンドライトの先端形状も完全な回転放物体形状からずれる²³⁾。そこで、界面形状を以下のようにとる。

$$\xi^2 = 1 + a\eta^2 \dots\dots\dots (30)$$

このようにとると、定数 a はエネルギー結晶異方性 ε と次のように関係づけられる。

$$a = -\varepsilon \dots\dots\dots (31)$$

この界面上で、温度の連続性、フラックス保存、ギブス＝トムソン条件を満たすように未定定数を決めればよい。デンドライト先端の形状は先端近傍の条件により、決定されていると考えられるので、これらの条件式を先端近傍からの距離 η^2 で展開し、この各ベキで条件が成立するとする。それぞれの条件は以下ようになる。

$$T_\infty - A_L \int_1^\infty F(\xi^2) d\xi^2 = T_0^s + B_s e^{-P_s} \dots (32)$$

$$aA_L = B_s e^{-P_s} \left[aP_s \frac{\partial}{\partial P_s} \log e^{-P_s} + P_s \right] \dots (33)$$

$$P_L L_V = -A_L + \frac{K_S}{K_L} B_s e^{-P_s} \frac{\partial}{\partial P_s} \log e^{-P_s} \dots (34)$$

$$T_\infty - A_L \int_1^\infty F(\xi^2) d\xi^2 = T_M - \frac{2}{R} \Gamma T_M (1-a) \dots (35)$$

$$aA_L = \frac{2}{R} \Gamma T_M (1-a) (1+a)^2 \dots (36)$$

ここで、 T_M は融点、 Γ はキャピラリ数、 K_L 、 K_S は液相、固相の熱伝導係数である。

式(34)、(35)より A_L 、 B_s は $\Delta T (= T_M - T_\infty)$ 、 R で表される。そこで問題としている材料の結晶異方性 ϵ と、無限遠の流動速度 U が与えられると、ある与えられた過冷度のもとで式(33)、(36)を満足するように、成長速度 V と先端曲率半径 R を求めればよい。式(32)

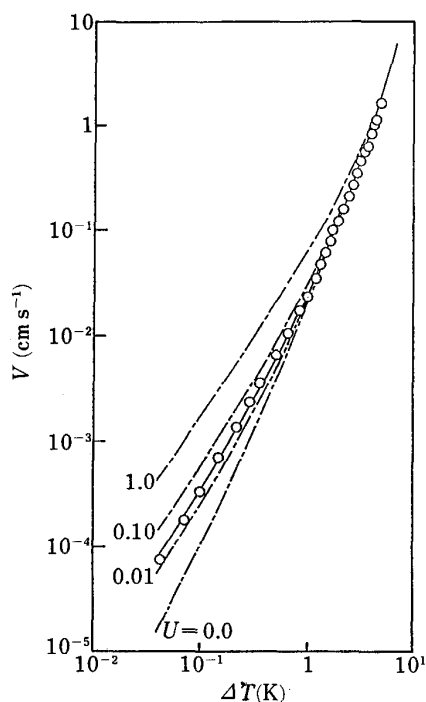


Fig. 2. Variation of growth rate with supercooling in free dendritic growth in undercooled melt (succinonitrile). Dashed lines show predictions with forced flow U [cm/s] and the solid line shows one with the thermal-convection analogy.

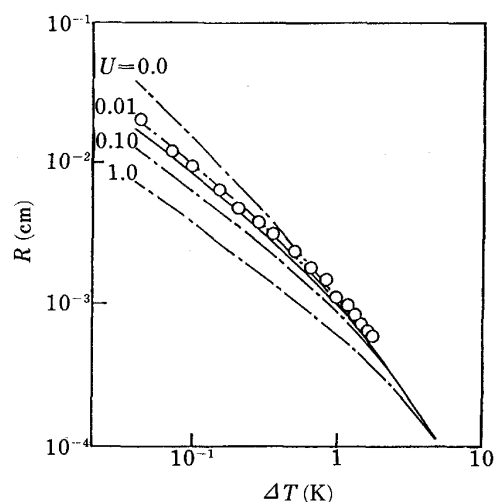


Fig. 3. Variation of tip radius with supercooling in free dendritic growth in undercooled melt (succinonitrile). Dashed lines show predictions with forced flow U [cm/s] and the solid line shows one with the thermal-convection analogy.

は T_0^s を求める式となっている。

このようにしてサクシノニトリルの過冷デンドライト凝固について求めた成長速度 V と先端曲率半径 R を、強制流れの速度 U をパラメーターとして、実験で求められている値²³⁾²⁶⁾と比較したのが Fig. 2, Fig. 3である。○が実験値、一点鎖線が強制流れ U をパラメーターとした理論予測である。図より、①融液中の流れは凝固に大きな寄与をしており、実験値の過冷度に対する振るまいは流れを考慮することにより、よく説明されること、②成長速度が遅いほど流れの影響が顕著に表れること、③流れの存在は流れがない時に比べて、デンドライトの成長速度を大きくし、先端曲率半径を小さくすることが分かる。

3.4 自然対流とデンドライト先端形状

前節で融液中の流れにより過冷デンドライトの代表長さはよく説明されることが示された。次に、自然対流の凝固への寄与を考察する。ここでは融液の熱膨張、熱収縮により引き起こされる融液の流れ（自然対流）を強制的な融液の流れで近似する手法（Thermal-convection analogy）²⁷⁾について述べ、自然対流のデンドライトの代表長さへの寄与を検討する。

重力項の入ったナビエ＝ストークス方程式は、密度変化が小さいときにはブジニ近似（Boussinesq approximation）され、次式で与えられる。

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla P + \nu \nabla^2 \vec{u} - \vec{g} \alpha (T - T_\infty) \dots (37)$$

α は熱膨張（熱収縮）係数である。

融液の熱膨張（熱収縮）項を

$$-U \frac{\partial \bar{u}}{\partial z} \dots\dots\dots (38)$$

のように強制的な流れで近似すれば前節の結果を用いて自然対流の寄与を評価することができる。この手法は、物質移動論の分野でしばしば用いられている、この近似により、強制流動速度 U は過冷度 ΔT と次式で関係づけられる。

$$U^2 = \alpha g R \Delta T \dots\dots\dots (39)$$

このようにして自然対流を、熱膨張（熱収縮）のない融液中の強制流動により近似して、デンドライトの成長速度、先端曲率半径を求めたものが、Fig. 2, Fig. 3 に実線で示されている。非常によく実験値を予言していることが分かる。

4. 並列デンドライト凝固界面に対する重力の寄与

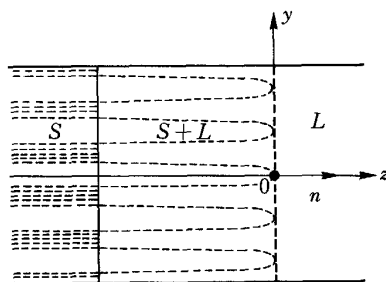
並列に一方向に整列して成長するデンドライト凝固は、工業的には過冷デンドライトより多種の適用法・応用法があるが、これを解析的に取り扱うことは、自由デンドライト凝固を解析的に取り扱うよりさらに難しい問題である。

この種の凝固形態は溶質の濃度が決定因子となっているので、この解析においては、前節の温度場の代わりに溶質の濃度差に誘起される融液流れ、流れにより乱された溶質濃度場、その場におけるデンドライト界面形態の決定がなされなければならない。ここでは J. J. FAVIER らにより提案されているモデル^{28)~33)}を紹介する。

Fig. 4 に示すように、デンドライト先端近傍を三つの領域に分けて考える。①融液のみの領域で溶質の濃度は一様であるとする。また、自然対流の駆動力は温度場のみであるとする。②溶質濃度が一様でなく、勾配をもつデンドライト先端近傍領域。この領域で溶質濃度と流れが相互作用すると考える。③デンドライト樹間領域。この領域では局所平衡を仮定し、溶質濃度勾配 dC/dz は温度勾配 G_L により次式で規定されるとする。

$$\frac{dC}{dz} = \frac{G_L}{m} \dots\dots\dots (40)$$

m は液相線勾配、 G_L は液相温度勾配である。 z 軸がデ



引用文献 M. D. DUPOUY et al., Acta Metall, 37 (1989), p. 1143
Fig. 4. Schematic representation of a dendritic front.

ンドライトの成長方向である。

このような条件の下では、溶質濃度勾配が対流の主要な駆動力となっている。これは①並列凝固するデンドライトは合金のみにおける凝固形態であること、②密度 ρ の温度差 ΔT , 溶質濃度差 ΔC 依存性を

$$\rho = \rho_0 [1 + \alpha \Delta T + \alpha_c \Delta C] \dots\dots\dots (41)$$

ρ_0 : 基準温度、濃度における密度

と表したとき、一般に合金の溶質膨張係数 α_c は温度膨張係数 α に比べて大きいので、溶質濃度勾配が対流の主要な支配因子となるからである。

4.1 デンドライト樹枝間の溶液の流れ

デンドライト樹枝間領域をセル (Hele-Shaw cell) とみなせば、デンドライト樹枝間の融液の流れは、一般化されたダーシー則 (Darcy's law)

$$U = \frac{M}{\rho_0 \nu} (\nabla P - \rho_0 g \alpha_c \Delta C) \dots\dots\dots (42)$$

により記述することが可能である。ここで、 U は巨視的な流速、 M はパーミアビリティ (Permeability), P は圧力、 ν は動粘度、 g は重力加速度である。この法則が適用できるであろうことは、単純な容器中のヘレ=ショウ・セル (Hele-Shaw cell) により定性的には理解されよう。つまり、液体で満たされた2枚の板 (間隔 h , このモデルでは隣り合うデンドライト間の距離) の間の2次元流れにおいて、速度ベクトルが板に平行であると、上下の板の間の温度差が無視できるとすると、ナビエ=ストークス方程式はダーシー則を与えるからである。

デンドライト樹枝間の融液の流れがこの法則に従うとすると、樹枝間の融液の流速 U , 圧力 P は次のように与えられる。

$$U = A \frac{g \alpha_c}{\nu} \frac{G_L}{m} z M(z) \dots\dots\dots (43)$$

$$P = -\rho_0 g \alpha_c \frac{G_L}{m} z^2 \dots\dots\dots (44)$$

ここで z はデンドライト先端からの距離、 A は定数である。この代表長さを決定するため、パーミアビリティ $M(z)$ が成長方向に対して強い依存性をもつと仮定する。デンドライト先端の値から、 $M(z)$ は液相率 f_L の減少とともに減少し、マッシー=ゾーンの底では $M(z)$ は小さくなるとする。すなわち、流れに寄与するのはデンドライト先端近傍のみであると考えられる。先端近傍領域としては、流れを決定しているのは(43)の式より $z M(z)$ の値であるので、この値の変化からこの領域を決める。 $z M(z)$ はゼロから始まり $z = z^*$ で最大となるので、この z^* により領域、流速を定義する。 z^* の具体的な値を求めるためにはデンドライト先端直前での $M(z)$ の値を知る必要がある。そこで、彼らはこの値として

$$M = B f_L^2 \lambda^2 \dots\dots\dots (45)$$

を仮定した。ここで λ は一次アーム間隔、 B は定数であ

る。

このような模型化は水平方向に凝固させる場合のみ可能である。垂直方向の凝固の場合には、マッシーゾーン内の流れと凝固界面先端前方の流れが不可否的に相互作用してしまうために、このモデルのようにマッシーゾーン内の流れのみを考慮した簡単なモデル解析では不十分である。

4.2 偏析

マッシーゾーン内において、一次アーム間隔より大きく、マッシーゾーンの大きさより小さい長さで代表される領域を問題にする場合には、局所的溶質保存則

$$\frac{\partial f_L}{\partial C} = \left(1 - \frac{U_z}{V}\right) \frac{f_L}{C} \dots\dots\dots (46)$$

を適用することができよう。ここで f_L は局所的液相率、 C は局所液相溶質濃度、 V は凝固速度、 U_z は凝固方向に平行な流れの速度である。

純物質の輸送条件で与えられる液相率からのずれは比

$$\Gamma_0 = \frac{U_z}{V} \dots\dots\dots (47)$$

により与えられる。この領域での固相、液相を含めた局所平均溶質濃度の変化 ΔC_r は、次のようにとれる。

$$\Delta C_r = \frac{G_L}{m} z^* \Gamma_0 \dots\dots\dots (48)$$

引き起こされるデンドライト先端のマクロ的変形 Δh は

$$\Delta h = \frac{m}{G_L} \Delta C_r = \Gamma_0 z^* \dots\dots\dots (49)$$

のように書かれる。

4.3 対流-拡散遷移基準

対流輸送から拡散輸送への遷移は

$$\Gamma_0 = 1 \dots\dots\dots (50)$$

の時に起こると考える。

また、この解析で必要とされる一次アーム間隔 λ は、マージナル安定性模型に基づいて、KURZ と FISHER³⁴⁾ により提出されている値を使う。具体的には次のようである。

$$\lambda = 7 [D \gamma_0 m C (1-k)]^{1/4} V^{-1/4} G_L^{-1/2} \dots\dots\dots (51)$$

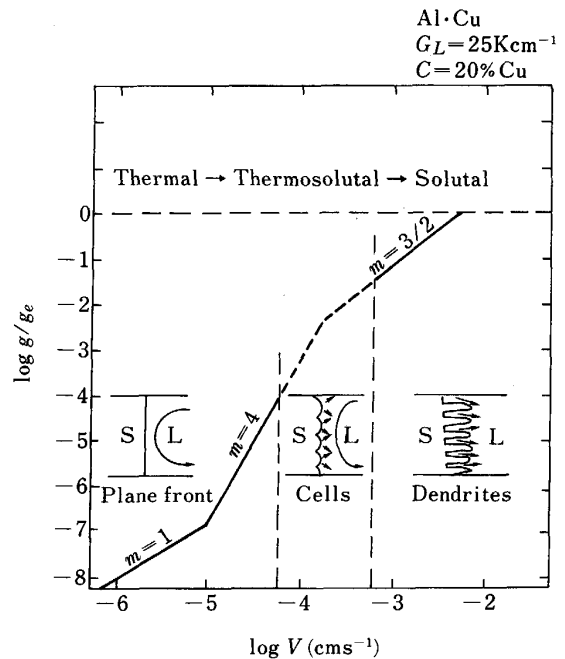
ここで γ_0 , D , k はそれぞれ界面エネルギー、溶質拡散係数、平衡分配係数である。

(50)式を使うと対流支配、拡散支配遷移を起こす g -レベルは

$$g = 67 \nu \frac{[D \gamma_0 m C (1-k)]^{1/2}}{\beta_c f_0^2 (C-C_0) G_L} V^{3/2} \dots\dots\dots (52)$$

のように与えられる。 C_0 は基準濃度、 f_0 は C_0 における液相率である。

この遷移基準が成長速度 V と比重力 g/g_e (g_e は地上での重力加速度) の関係として Fig. 5 に示されている。平らな界面、セル界面に対する彼らの解析結果も同時に示されている。平らな界面の対流支配、拡散支配遷移が成長速度の一乗 (左側の実線)、セル界面の遷移が成長



引用文献 J. J. FAVIER and D. CAMEL : J. Crystal Growth, 79 (1986), p. 50

Fig. 5. Maximum allowed stationary g -level to get convection free solidification in the range of solidification rates covering planar, cellular and dendritic fronts. The alloy is Al-Cu, temperature gradient is 25 K/cm and the solute concentration is 20%Cu.

速度の4乗に比例する (中央の点線) のに対し、デンドライトへの遷移基準は成長速度の3/2乗に比例 (右側の実線) している。結果として、デンドライト成長は対流への依存性が相対的には弱く、純拡散成長させるのにそれほど高い g -レベルを必要としないといえる。それゆえ、高 g -レベルでのデンドライト成長実験は純拡散成長実験に格好の場を提供してくれるといえる。

5. ま と め

凝固に対する融点の流れの寄与、その流れが重力に起因するか否かにかかわらず、その解明は工学的観点からも重要であるし、パターン形成の解明という理学的観点からも重要である。そのため重力の影響が除去された状態 (微小重力条件) 下での純拡散凝固現象の解明に興味を持たれているといえる。

凝固に対する重力の影響は、重力により引き起こされた融液の流れが界面近傍の温度の場や溶質濃度の場を乱すことにより現れる。そのため、凝固に対する重力の影響に関する研究は、三つの段階より成る。①ある与えられた界面形状の回りに、重力により引き起こされる流れの評価、②流れにより起こる温度場、濃度場の変形、③これらの場における安定な界面形状の決定、である。しかし、実際には問題はより複雑である。それは密度の温

度依存性, 溶質濃度依存性を通じて, 融液の流れと温度の場合, 溶質濃度の場合が相互作用を起こしてしまうため, 複合的結合問題となっている点である。

本稿では, 平らな界面, デンドライト界面に分けて紹介したが, これらの研究は, 融液の流れを媒体とした重力の凝固に対する影響の一般的特長を示しているといえよう。㊸重力の影響の仕方はその界面形態が平らな界面であるか, デンドライト界面であるかなど, 界面形状により異なる。しかし, ㊹一般的に, 凝固速度がゆっくりした凝固であるほど, その影響は大きいといえる。また, ㊺融液の流れは一般的に界面を不安定にする。すなわち, 融液の流れがないときと同様の界面を得るためには, 流れが存在する場合にはよりゆっくりした凝固を行わせなければならない。

重力の凝固に対する影響のみならず, 融液の流れと凝固の関係に対する定量的検討は, 工学的にも理学的にも興味ある問題である。微小重力下でこれらの影響を受けない純拡散支配の実験が可能となりつつあり, この分野での進展が期待される。本稿がこれらの研究を進めようとしている読者の参考となれば幸いである。

文 献

- 1) ESA Report SP-222, 5th European Symposium on Materials Sciences under Microgravity, Results of Spacelab-1 (1984)
- 2) BMFT/DEVLR Report, Wissenschaftliche Ziele der Deutschen Spacelab Mission D1 (1985)
- 3) BMFT/DEVLR Report, D1-Symposium Nordernery (1986年8月)
- 4) Naturewissenschaften 73 Jg Heft 7, BMFT/DFVLR (1986)
- 5) Materials Processing in the Reduced Gravity Environment in Space, ed. by G. E. RINDONE, North-Holland (1982)
- 6) Fluid Sciences and Materials Science in Space, ed. by H. U. WALTER, Springer-Verlag (1987)
- 7) V. BASKARAN and W. R. WILCOX: J. Crystal Growth, **67** (1984), p. 343
- 8) J. M. QUENISSET and R. NASLAIN: J. Crystal Growth, **54** (1981), p. 465
- 9) S. R. CORIELL, M. R. CORDES and W. J. BOETTINGER: J. Crystal Growth, **49** (1980), p. 13
- 10) W. W. MULLINS and R. F. SEKERKA: J. Appl. Phys., **34** (1963), p. 323
- 11) W. W. MULLINS and R. F. SEKERKA: J. Appl. Phys., **35** (1964), p. 444
- 12) R. F. SEKERKA: J. Appl. Phys., **36** (1965), p. 264
- 13) R. F. SEKERKA: J. Crystal Growth, **3** (1968), p. 71
- 14) C. NORMAND, Y. POMEAU and M. G. VELARDE: Rev. Mod. Phys., **49** (1977), p. 581
- 15) J. S. TURNER: Ann. Rev. Fluid Mech., **6** (1974), p. 37
- 16) R. S. SCHECHTER, M. G. VELARDE and J. K. PLATTEN: Advan. Chem. Phys., **26** (1974), p. 265
- 17) J. M. STRAUS: J. Fluid Mech., **56** (1972), p. 253
- 18) H. E. HUPPERT and D. R. MOORE: J. Fluid Mech., **78** (1976), p. 821
- 19) D. D. JOSEPH: Stability of Fluid Motions (1976) [Springer, Berlin]
- 20) M. R. SCOTT and H. A. WATTS: SIAM J. Numerical Anal., **14** (1977), p. 40
- 21) 宮田保教, M. E. GLICKSMAN, 佐久田博司, 小林史典: 宇宙利用シンポジウム (第6回) (1989), p. 380
- 22) J. WILKINSON: Quart. J. Mech. Appl. Math., **8** (1955), p. 8
- 23) S-C. HUANG and M. E. GLICKSMAN: Acta Metall., **29** (1981), p. 701
- 24) Y. MIYATA and M. E. GLICKSMAN: Japan-U. S. Cooperative Program Seminar on "Solidification Processing of Advanced Materials" (1989), p. 19
- 25) S-C. HUANG and M. E. GLICKSMAN: Acta Metall., **29** (1981), p. 717
- 26) M. E. GLICKSMAN, R. J. SCHAEFER and J. D. AYERS: Metall. Trans. A, **4** (1976), p. 1744
- 27) R. ANANTH and W. N. GILL: Chem. Eng. Comm., **68** (1988), p. 1
- 28) J. J. FAVIER: Acta Metall., **29** (1981), p. 197
- 29) J. J. FAVIER: Acta Metall., **29** (1981), p. 205
- 30) A. ROUZAUD, D. CAMEL and J. J. FAVIER: J. Crystal Growth, **73** (1985), p. 149
- 31) J. J. FAVIER and A. ROUZAUD: J. Crystal Growth, **64** (1983), p. 367
- 32) D. CAMEL and J. J. FAVIER: J. Physique, **47** (1986), p. 1001
- 33) J. J. FAVIER and D. CAMEL: J. Crystal Growth, **79** (1986), p. 50
- 34) K. KURZ and D. J. FISHER: Acta Metall., **29** (1981), p. 11