

知っておきたい金属凝固の基礎 (II)

郡司 好喜*

Kōki GUNJI

Introduction to Solidification of Metals (II)

目次

知っておきたい金属凝固の基礎 (I) Vol. 80 No. 4に掲載
はじめに

1. 凝固の熱力学
 - 1-1 純金属の熱力学
 - 1-2 2元合金の熱力学
 - 1-3 分配係数
2. 核生成
 - 2-1 均質核生成
 - 2-2 不均質核生成
 - 2-3 温度で変る核生成過程

知っておきたい金属凝固の基礎 (II)

3. 固-液界面の構造とその不安定性
 - 3-1 ファセット成長と非ファセット成長
 - 3-2 小さな結晶の成長速度
4. 固-液界面の安定性
 - 4-1 合金の固-液界面に起る組成的過冷
 - 4-2 合金の組成的過冷とサブ組織の変化
 - 4-3 固-液界面の安定性のMullins-Sekerkaの解析

知っておきたい金属凝固の基礎 (III)

5. 単相合金の凝固組織: セル及びデンドライト
 - 5-1 熱の流れと凝固組織
 - 5-2 デンドライトの形態と結晶学
 - 5-3 デンドライトの成長条件
 - 5-4 デンドライトの安定性基準
 - 5-5 合金のデンドライト先端の曲率半径
 - 5-6 デンドライトの大きさ

知っておきたい金属凝固の基礎 (IV)

6. 多相合金の凝固
 - 6-1 共晶合金の凝固
 - 共晶の形態
 - 凝固と共晶組織の大きさ
 - デンドライトと共晶の競争成長
 - 6-2 包晶合金の凝固
 - 包晶反応

包晶変態

準安定 β 相の液体からの晶出

多成分合金の包晶変態

3 固-液界面の構造とその不安定性

液体中に核が生成すると、それが成長を続けられるよう固体(結晶)へはさらに液体から原子が加えられねばならない。そして結晶の成長は次のような因子で支配される。

- (1) 固-液界面への原子の付着速度
- (2) 曲率効果
- (3) 熱移動
- (4) 物質移動

これらの因子は、物質の種類や凝固条件により凝固プロセスにさまざまな影響を与える。

凝固の進行やそれによって生まれる凝固組織などは、熱伝導度のようなマクロ的性質で理解することができる。凝固の過程を原子的レベルにまで踏みこんで説明することが理想ではあるが、多くの面で十分に正確な解析が可能にはなっていないようである。ここでは、凝固現象を理解するのに必要な最小限の知識を説明することにする。

3-1 ファセット成長と非ファセット成長

結晶はどの面でも同じ速度で成長するだろうか?

誰もが容易に想像するように、成長速度は結晶面によって異なり、結晶成長には大なり小なり異方性が見られる。この異方性の程度は物質によっていちじるしく異なることも分っている。

図3-1はファセット成長と非ファセット成長した結晶の形態を模式的に示したものである。液体から結晶への原子の移動速度が無視できるほど大きければ、すべての金属が

平成5年3月16日受付 平成6年1月14日受理 (Received on Mar. 16, 1993; Accepted on Jan. 14, 1994). (依頼講義)

*元(株)レオテック顧問 (Formerly Rheo-Technology, Ltd.)

Key words: (第3章) solid-liquid interface; faceted growth; non-faceted growth; crystal growth; dimensionless entropy; repeatable step; nearest neighbours.

Key words: (第4章) solid-liquid interface; perturbation method; constitutional undercooling criterion; solidification; boundary layer; diffusion; sub-structure; stability of surface; M-S theory.

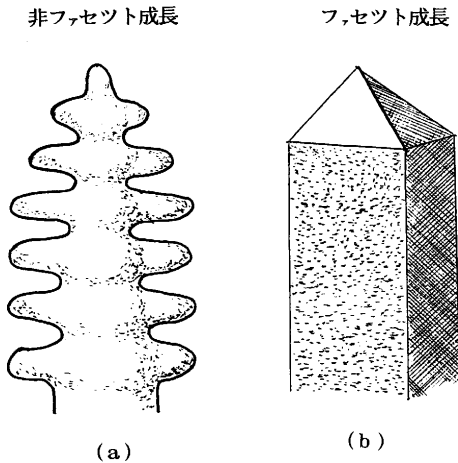


図3-1 非ファセット成長およびファセット成長の形態の模式図

そうであるように、(a)のようにマクロ的には滑らかな表面をもった非ファセット成長となる。この場合、原子は結晶表面の任意の点にたやすく加えられ、結晶の形状は熱や物質の拡散と界面効果によって決められる。こうした挙動は原子の結晶への付着速度が結晶面に無関係であることを示している。しかし、この場合でも全く成長の異方性がないわけではなく、界面エネルギーや原子の付着速度のわずかな異方性が原因となってデンドライトの結晶学的な方向性が決まっている。

一方、角ばった面をもつような複雑な結晶構造をもつ非金属、金属間化合物や鉱物などでは、(b)のようなファセット成長となる。これは、本質的には粗い高次指数面が液体からやってくる原子を容易に受入れて急速に成長するのでこの面が見えなくなり、結晶はゆっくり成長する低次指数の角ばった面で制限されて成長が続けられる。

固体と液体における構造および結合の差が大きいほど、新しく結晶表面に到達した原子と結晶の結合が難しくなり、成長には大きな過冷度を必要とするようになる。さらに、高次指数の結晶面は粗く成長速度が大きい傾向にあるので、成長速度のいちじるしい異方性は原子的に平らな低次指数の結晶面に関して発展することになる。すなわち、成長の速い高次指数面は消失し、成長速度の小さい面で制限された特殊な結晶形となる。図3-2にその1例を示す³⁻¹⁾。

この2種類の成長様式は結晶成長の過程によって変わり、液体からは非ファセット成長する物質でも蒸気からはファセット成長することもある。工業的な規模の凝固ではファセット相を含む共晶合金Fe-CやAl-Siなどが代表的な例である。

結晶の成長速度は固-液界面における原子の付着と離脱の速度の差に依存する。付着速度は液体中における拡散速度によって変化する一方、離脱速度は原子を界面に結合している最近接原子数によって変化する。そして、最近接原

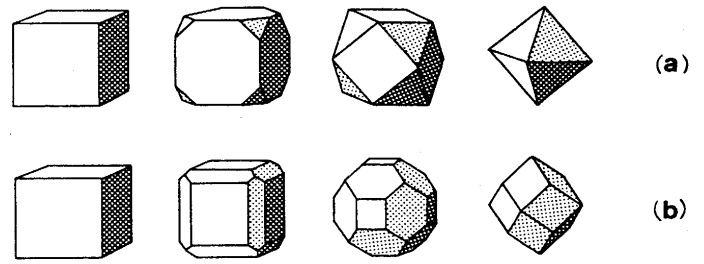


図3-2 ファセット成長する結晶形態の発達の例
(a)もともと(100)面のみで境を接して成長する立方晶(左端)は、(100)面が(111)面より速く成長する時には(111)面で境を接する8面体結晶に変化する。
(b)不純物は特殊な結晶面の成長挙動を変え、それによって同じ結晶内に異なった成長形態が現れる。もし(110)面が最も遅く成長する面であれば、菱面12面体結晶に変化する。

子数は原子的規模での表面粗さ、すなわち飽和していない結合数に依存して変化する。

図3-3(a)に示すように、原子的に平らな固-液界面では、結晶中の原子と液体中の原子との結合が最高となり、液体から拡散してくる原子との結合の確率を減らしてしまう。従って結晶が成長するためには大きな過冷度が必要となり、顕微鏡的にはファセット状結晶に成長する。

一方、図3-3(b)に示すような非ファセット界面は顕微鏡的に平らであるが、原子的規模では界面は粗く、不均一である。この界面の粗さが、結晶の方向には関係なく液体を拡散してくる原子の付着を容易にする原因となっている。このため、非ファセット成長する物質の結晶は過冷度の小さい凝固温度付近で成長することができる。

金属のように非ファセット成長する物質は、液体と固体での構造、密度および結合が類似しているから、相の遷移は緩やかに起り、図3-3(b)のように2相の界面は粗く、散漫な状態となっている。

以上のように、固体と液体における構造や結合の差がファセット成長と非ファセット成長の様式を分ける原因となっていることが分る。そこで、この成長様式を決める標準

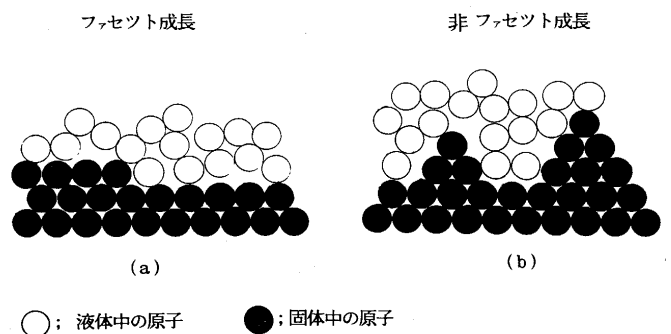


図3-3 非ファセット成長およびファセット成長する固-液界面の形状

として無次元溶融エントロピー $\alpha (= \Delta S_f/R)$ を用いるのが便利である。表3-1³⁻¹⁾は成長様式と α の関係を示したものであるが、表から $\alpha \leq 2$ では非ファセット成長、 $2 \geq \alpha$ ではファセット成長となることがよく理解できよう。

3.2 小さな結晶の成長速度

結晶成長の異方性についての詳細な解析は K.A. Jackson³⁻²⁾³⁻³⁾によって行われているが、計算は次のような方法で進められている。

結晶の成長は結晶表面に到達する原子の速度と表面から離脱する原子の速度の差で決まる。原子の到着速度は結晶格子点の特性に無関係であるが、表面の原子の離脱速度はその最近接原子数に依存する。与えられた最近接原子数をもった格子点の数は、表面原子の可能な配置および原子の付加と除去によってこの配置がどのように変るかを統計的に計算して決定した。

(1) 2次元結晶の成長速度

結晶表面のエネルギー構造を、2次元の正方形結晶を例とし図3-4に示す。液体と反復段階(Repeatable Step; 1原子の付加または除去によって表面エネルギーの変わらない場合で、正方形結晶では結合数が2の場合)の格子点のエネルギー差は溶融潜熱 L となる。 Q_f は活性化エネルギーで、液体中での拡散あるいは粘度の活性化エネルギーと同じで

ある。結合数1の表面の格子点のエネルギーは反復段階の格子点より $L/2$ 高く、結合数3の格子点のエネルギーは反復段階の格子点より $L/2$ 低い。

1秒間に表面に到達する格子点毎の原子数は次式で表わされる。

$$V_A = V_A^0 \exp\left(-\frac{Q_f}{RT}\right) \dots\dots\dots (3-1)$$

一方、原子が表面を離脱する速度は、表面原子の最近接原子数 n に依存し、次式で表わされる。

$$V_L^n = V_L^0 \exp\left(-\frac{Q_f}{RT}\right) \exp\left(-\frac{2nL}{\nu RT}\right) \dots\dots\dots (3-2)$$

ここで ν は結晶内部の最近接原子数で、正方形結晶では $\nu=4$ である。

反復段階の格子点($n=\nu/2$)における原子の付着と離脱の速度は溶融温度 T_m において等しくなければならないので、次のようになる。

$$V_A^0 \exp\left(-\frac{Q_f}{RT_m}\right) = V_L^0 \exp\left(-\frac{Q_f+L}{RT_m}\right) \dots\dots\dots (3-3)$$

(3-2) と (3-3) から次式を得る。

$$V_L^n = V_A^0 \exp\left(-\frac{Q_f}{RT}\right) P_n \dots\dots\dots (3-4)$$

ここで

$$P_n = \exp\left(-\frac{L}{RT_m}\right) \exp\left(\frac{2nL}{\nu RT_m}\right) \dots\dots\dots (3-5)$$

は、最近接原子数 n をもった原子が格子点を離脱する確率を表わす。

従って実際の成長速度(原子付着速度)は次式で表わされる。

$$V = V_A - V_L^n = V_A^0 \exp\left(-\frac{Q_f}{RT}\right) \frac{\left[\sum_i N_i - \sum_j N_j P_j^n\right]}{N} \dots\dots\dots (3-6)$$

ここで i の総和は原子が付着できるすべての格子点、 j の総和は原子がそこから離脱できるすべての格子点、 P_j^n は j 型の格子点について(3-5)式で表わされる P_n の値、 N は界面における格子点の総数を示す。

この基本モデルを用い、2格子点、3格子点および4格子点モデルの(10)面と(11)面の成長速度を計算した。計算は大変に長たらしく、複雑になるが、2、3の過冷度について数値計算した結果、成長速度は第一義的に過冷度に比例し、結晶は溶融温度では平衡していることが明らかにされた。

過冷度 ΔT が小さい $(L\Delta T)/(RT_m T) \ll 1$ の場合には、

$$P_n = \exp\left(-\frac{L\Delta T}{RT_m T}\right) \approx 1 - \frac{L\Delta T}{RT_m T}$$

なので、(3-6)式は次式のように簡略化できることを示した。

表3-1 結晶の成長形態と結晶化エネルギー

無次元エントロピー ($\Delta S_f/R$)	物質	過飽和相	成長形態
~1	金属	融体	NF
~1	"プラスチック"結晶	融体	NF
2~3	半導体	溶液	NF/F
2~3	半金属	溶液	NF/F
~6	分子結晶	溶液	F
~10	金属	蒸気	F
~20	複雑分子	融体	F
~100	ポリマー	融体	F

F; ファセット成長, NF; 非ファセット成長
 ΔS_f ; $\Delta H_f/T_f$ (J/molK), R; 8.31 (J/molK)

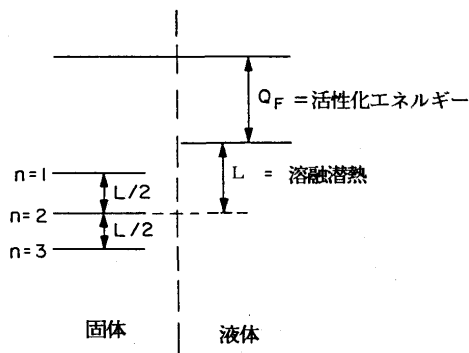


図3-4 正方形格子のエネルギー構造
 n は表面原子の最近接原子数

表3-2 単純立方晶の2×2面の成長速度因子

$\Delta S_i/R$	$f [100]$	$f [110]$	$f [111]$	$f [111]/f [100]$
1	0.530	0.545	0.505	0.95
5	0.202	0.354	0.505	2.5
10	0.010	0.089	0.505	50.5

$$V = V_A^0 \exp\left(-\frac{Q_F}{RT}\right) \frac{L\Delta T}{RT_m T} f [hk]$$

$$= V_A^0 \exp\left(-\frac{Q_F}{RT}\right) \cdot \alpha \cdot \frac{\Delta T}{T} \cdot f [hk] \dots\dots\dots (3-7)$$

ここで $f [hk]$ は固-液界面の構造の関数で結晶学的因子の大きさを示し、ミラー指数で表される。(3-7)式は ΔT が小さい場合には、成長速度 V は α 、 ΔT および $f [hk]$ にそれぞれ比例することを示している。正方形結晶のすべての場合について α と $f [hk]$ の関係が計算され、結晶面の粗さによる成長速度の異方性が明らかにされた。

(2) 単純立方晶の成長速度

2次元結晶と同じ手法で3次元結晶の成長速度を解析した。単純立方晶では6個の最近接原子があり、反復段階の格子点は3個の最近接原子を有っている。これらが変化する時の P_n の値は単純立方晶について(3-5)式により、成長速度は(3-6)式によって計算した。

単純立方晶の(100), (110)および(111)の各面における表面の可能な配置は、それぞれ8, 9および7個である。これらを計算し、各面の成長速度を決定した。過冷度の小さい ($L\Delta T/RT_m T \ll 1$) の場合では成長速度は過冷度 ΔT に比例した。 α が1, 5および10における成長速度因子 $f [hk]$ の関係を表3-2に示した。

表から、溶融エントロピーが高くなると $f [111]/f [100]$ が増加し、高次指数面の成長速度がいちじるしく増加するので、 α の大きい物質は(100)面によって制限されることが明らかとなる。

実際の凝固現象では、ファセット成長する鋳鉄中の黒鉛が微量元素の濃度調節により、(0001)面と(1010)面の成長速度が変化し、析出する黒鉛の形状が変化する現象はよく知られている。

4 固-液界面の安定性

物質は気体→液体→固体あるいは気体→固体といった順序で自由エネルギーを失いながら変態し、安定な固体を生成する。こうして生成した自然界の固体は原子が規則的に配列した結晶という姿になるが、それらは岩石、鉱物であり、氷および雪でもある。また人間の手で自然の鉱物から取り出された金属も同じように結晶の姿をしている。

大変面白いことに、これらの固体はそれぞれ全く異なった形状や容貌を示しており、結晶構造が同じでないことを

証明している。雪の結晶を詳細に観察してみると、その形状は千変万化し、その時の気象条件によって形の異なる多くの結晶が生れてくる。あらゆる固体の誕生は雪の結晶の誕生に類似しているはずであり、いろいろなスケール単位を調節すれば同一の機構で説明できるのは当然である。

人類が創り出した金属はどんな姿をしているだろうか？

マクロ的に見れば強固でしなやかな性質をもった固体であるが、その内部の構造は大変複雑であることが明らかになってきた。凝固したままの金属結晶の中を少し高い倍率の顕微鏡で覗いてみると、多くの場合結晶粒の中にデンドライトと呼ばれる樹枝状のサブ組織が見られる。これは金属が凝固する時は平らな固-液界面(以後なるべく界面と記す)が平らなまま前進して固化するのではなく、複雑な界面形状で凝固することを示唆している。こうした金属の凝固組織の形成について長い間研究されてきたが、Chalmersら⁴⁻¹⁾の組成的過冷理論にはじまり、MullinsとSekerka⁴⁻²⁾の摂動法を用いた界面安定性理論の誕生で解明の手がかりが得られたと言えよう。

4・1 合金の固-液界面に起る組成的過冷

4・1・1 平らな界面における溶質の濃化

4・1・1・1 液体に対流のない場合の溶質の濃化

方向が一定した熱流の中で凝固した金属がなぜ単純な固体にならず、その中にはデンドライトなどの複雑組織が含まれるのはなぜだろうか。長い間のこうした疑問に最初の答を与えてくれたのはChalmersら⁴⁻¹⁾である。

この理論は組成的過冷と言われるように合金にのみ適用される考え方である。2元合金の熱力学が教えるように、固体と液体が平衡できる条件は溶質の濃度が等しくなることではなく、化学ポテンシャルと呼ばれる溶液の部分モル自由エネルギーが等しくなることである。簡単のために大部分の合金の特徴である平衡分配係数が $k_0 < 1$ の場合についてのみ考える。

凝固の進行に伴い、化学ポテンシャルが等しくなるように固体から追出される溶質は、追出される速度(凝固速度)が溶質の液体中にちらばる速度(拡散速度)より大きい場合には、界面に濃化せざるを得なくなる。

前進しつつある界面に溶質が濃化する現象は多くの人によって解析されている。熱流束と反対の方向に界面が前進すると熱と溶質が界面で放出され、液体と固体に拡散して行く。 $k_0 < 1$ の場合に界面前方には溶質の濃化が起り、濃度境界層 (δ_c) を形成するとともに熱境界層 (δ_t) も形成する。例えば凝固速度が $V = 0.01 \text{ mm/s}$ の場合の液体側のこれらの境界層の大きさを比べてみると、 $\delta_c = 2D/V \approx 10^\circ$ 、 $\delta_t = 2a/V > 10^3$ ⁴⁻³⁾ となり、通常の凝固では δ_c に比して δ_t は極めて大きいことが分る。このことは、界面における溶質の挙動は熱のそれと分けて解析することができることを示唆している。

濃度Cなる溶質が拡散係数Dで液体中を拡散する時の拡散過程を支配する方程式は次のように表わされる。

$$\nabla^2 C = \frac{1}{D} \cdot \frac{\partial C}{\partial t} \dots\dots\dots(4-1)$$

凝固過程の解析では、この方程式は1次元あるいは2次元の方程式に簡略化して用いられるし、円筒座標あるいは球座標のような適当な座標系に変換して利用することもできる。1次元方程式は次のようになる。

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \dots\dots\dots(4-2)$$

この方程式は、いわゆるFick'sの第2法則である。

凝固の進行に伴って界面は移動するので、上式を解くには移動する境界条件を解決する必要がある。図4-1のように、観察者の固定座標 (Y, Z) に関して速度 V (= -∂z/∂t) で移動する界面の座標 (y, z) を定義すると

$$z = Z - Vt \dots\dots\dots(4-3)$$

となる。

図4-1から、∂z/∂Z = 1, ∂C/∂Z = (∂C/∂z) (∂z/∂Z) = (∂C/∂z), ∂²C/∂Z² = ∂²C/∂z²が得られるので、移動座標においても(4-2)式の左辺は変わらないことが分る。濃度CはZとtの関数なので、tおよびz(t)の関数に変換すると次のようになる。

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\partial C}{\partial z} \cdot \frac{dz}{dt} + \frac{\partial C}{\partial t} \dots\dots\dots(4-4)$$

(4-2), (4-3) および (4-4) の各式から次式が得られる。

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = -V \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} \dots\dots\dots(4-5)$$

ここで凝固—拡散過程が時間に無関係に定常状態で進行するとすれば、1次元あるいは2次元の凝固—拡散方程式が次のように導かれる。

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{V}{D} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \dots\dots\dots(4-6)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{V}{D} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \dots\dots\dots(4-7)$$

定常状態の一方向拡散により平らな界面に生ずる溶質の Pile Up の式(4-6)の解は、Chalmersら^{4-1) 4-4)}, Flemings⁴⁻⁵⁾, KurzとFisher^{4-6) 4-7)}によって詳細に解析されている。その詳細は省略するが、CをC₁とおき

- (1) 固体中の拡散は無視する,
- (2) 溶質は拡散によってのみ移動する,
- (3) 凝固中k₀は一定である,

と仮定した時の完全解は次式のようにになる。

$$C_1 = C_0 \cdot \left\{ 1 - \left(\frac{1-k_0}{k_0} \right) \exp\left(-\frac{Vz}{D}\right) \right\} \dots\dots\dots(4-8)$$

ここでC₀は初期濃度であり、図4-2に示すように拡散のみで溶質が液体に分散する時には界面から無限遠方における濃度でもある。

ここで、現実的な濃度境界層として等価境界層δ_cを定義する。等価境界層は無限境界層と同じ全溶質濃度を含むように選ばれ、δ_cを横切って一定の濃度勾配をもつように決める。従って、図4-2において3角形OMNの面積はハッチングされた無限層の面積に等しくなる。

$$\delta_c = \frac{2D}{V} \dots\dots\dots(4-9)$$

4.1.1.2 液体に対流がある場合の溶質の濃化

数学的な解法を主目的としたので、まず対流のない液体の界面を検討したが、実際の凝固では多かれ少なかれ液体の対流は避けられない。凝固速度が非常に小さいか液体が激しく攪拌されつつ、平らな界面で凝固が進行する場合には、

- (1) 固体中の拡散は無視する,
- (2) 液体中の溶質分布が均一である,

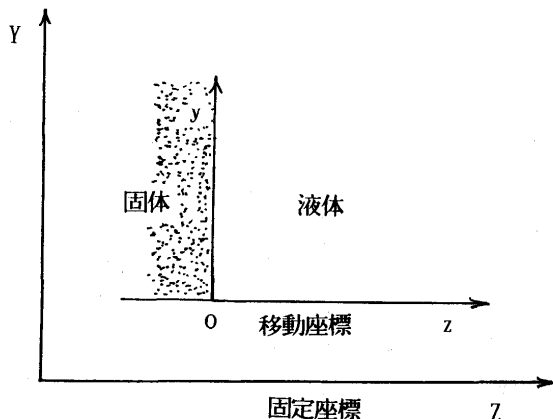


図4-1 固定座標と移動座標

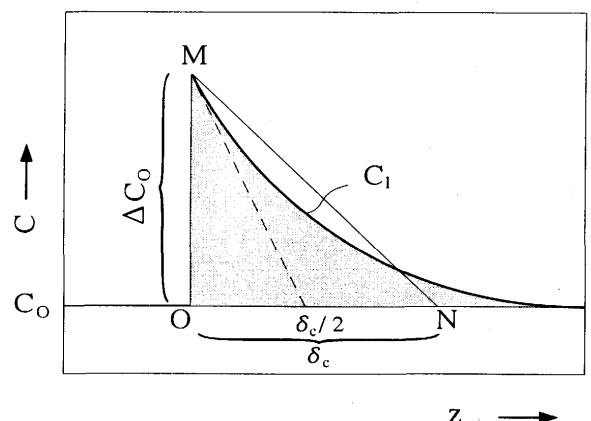


図4-2 等価境界層

(3)凝固中 k_0 は一定である,

と仮定すると, 固体中の溶質濃度 C_s と固相率 f_s の間には次式のような関係があり, Scheil⁴⁻⁸⁾の式と呼ばれている。

$$C_s = k_0 C_0 (1 - f_s)^{k_0 - 1} \dots\dots\dots (4-10)$$

この場合は, 図4-3に示すように界面前方に溶質の濃化は起らない。この関係は合理性に欠けるように見えるけれど, 後述するように拡散距離の小さいデンドライト樹枝間の偏析の解析などには欠かすことのできないモデルとなっている。

一方液体中に流動があっても界面における溶質の濃度勾配を消去できない時は, (4-8)式と(4-10)式の間条件となる。この問題をBurtouら⁴⁻⁹⁾は流動の強さで決まる濃度境界層 δ を導入して解いた。図4-4のような濃度分布がある場合には, 境界層 δ の範囲内では定常状態で(4-6)式の関係が成立する。これを解くと次式が得られる。

$$C_1 = C_s \left[1 - \frac{1 - k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{V\delta}{D}\right) \right] \dots\dots\dots (4-11)$$

4・2 合金の組成的過冷とサブ組織の変化

4・2・1 組成的過冷の発生

これまでの議論で進行している界面と接する液体は, その遙か前方のバルク液体と異なる組成であることが分った。図4-5に示すように $k_0 < 1$ の合金では界面と接している液体の溶質濃度はバルク液体の濃度より高く, 従って, 界面近くの平衡液相線温度はバルク液体の平衡液相線温度より

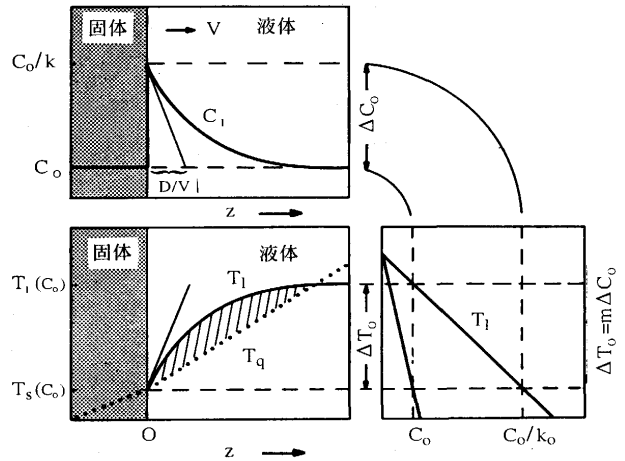


図4-5 合金における組成的過冷

低くなる。

図4-5は便宜上対流のない定常状態を選んであるが, 液体の実際の温度分布 T_q が点線のようにになっている場合を考えよう。この場合はバルク液体の温度は界面温度より高いので, バルク液体の温度が界面温度より低い温度的過冷とは異なるが, バルク液体の温度 T_0 が平衡液相温度 T_1 より低いという意味で界面近くの液体は過冷されている準安定状態にあることになる。こうして生ずる過冷は“組成的過冷”と呼ばれ, バルク液体が界面温度より低い温度的過冷とは発生原因が異なっている。

溶質のPile Upによって生ずる平衡液相線温度 T_1 は純金属の融点 T_m , 状態図の液相線勾配を m とすれば

$$T_1 = T_m - mC_1 \dots\dots\dots (4-12)$$

となる。界面の前方の距離 z にある点の平衡液相線温度 T_1 は, (4-8)と(4-12)式より次のようになる。

$$T_1 = T_m - mC_0 \left[1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{Vz}{D}\right) \right] \dots\dots (4-13)$$

一方バルク液体の温度 T_q はその温度勾配を $G_1 = (dT_q/dz)$ $z = 0$ とすれば次式で表わされる。

$$T_q = T_m - \frac{mC_0}{k_0} + G_1 z \dots\dots\dots (4-14)$$

組成的過冷の発生は T_1 と T_q の原点(界面)における温度勾配で決まり, 界面における温度勾配の等しい時が組成的過冷発生臨界値となる。界面における液体中の溶質の濃度勾配を G_c とくと(4-12)式から次式が得られる。

$$\left(\frac{dT_1}{dz}\right)_{z=0} = \left\{ \frac{d(T_m - mC_1)}{dz} \right\}_{z=0} = mG_c \quad (4-15)$$

また(4-13)式と図4-5から

$$\left(\frac{dT_1}{dz}\right)_{z=0} = -mC_0 \frac{1 - k_0}{k_0} \frac{V}{D} = \frac{\Delta T_0 V}{D} = mG_c \quad \dots\dots (4-16)$$

が得られる。従って組成的過冷の臨界値は

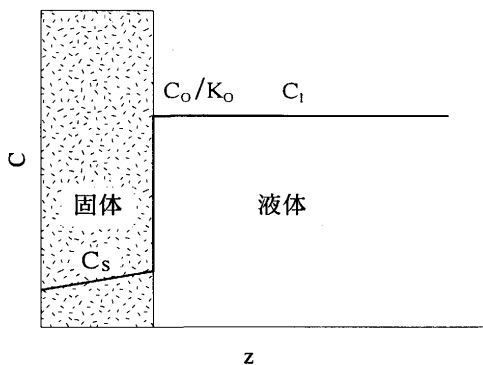


図4-3 溶質の濃化がない場合の固-液界面における溶質の分布

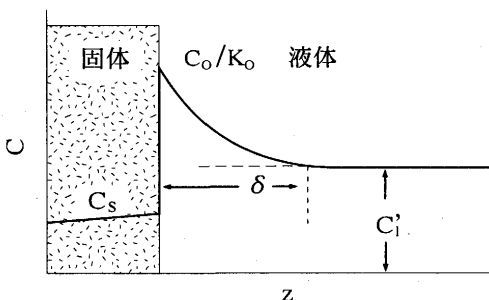


図4-4 対流が不完全な場合の固-液界面における溶質の分布

$$-mC_0 \frac{1-k_0}{k_0} \frac{V}{D} = mG_c = G_1 \dots\dots\dots (4-17)$$

となる。組成的過冷は

$$mG_c > G_1 \dots\dots\dots (4-18)$$

で発生するが、上式から同一合金では凝固速度および溶質濃度の高いほど、またバルク液体の温度勾配の小さいほど組成的過冷の発生し易いことが分る。

表4-1はFe-C合金について凝固速度と臨界の温度勾配の関係を計算したものであるが、界面の乱れを防ぎセルやデンドライト組織の形成を阻止するにはバルク液体の大きな温度勾配の必要ことが理解されよう。

4.2.2 組成的過冷によってサブ組織はどう変るか

RutterとChalmers⁴⁻¹⁰⁾は平らな界面前方に組成的過冷領域が発生し、界面に小さな突起ができる主界面より大きな過冷領域に入るので突起はますます大きくなり、平らな界面が乱れセル組織が形成されると提案した。Bilonis⁴⁻¹¹⁾は平らな界面に接する液体中に過冷が生ずると、成長している結晶内の転位の周りにくぼみを形成し、さらに過冷が増すとそれらのくぼみが連なって図4-6に示すように規則正しい六角状セルになると考えた。

組成的過冷の発生とセル状組織の形成については低融点合金を用い古くから研究されてきた。例えば、図4-7はSn-Pb合金⁴⁻¹²⁾のセル状組織形成と(4-17)式の臨界条件の関係を示したもので、実験で得られた G_1/V の臨界値と合金の物性値および(4-17)式から求めた計算値とが非常に一致することが分る。

組成的過冷の発生したセルの先端に接する液体の組成的過冷がさらに増加すると、図4-6の各セルの側面からくぼみに向かって突起が現れ、デンドライト組織が形成される。セル組織からデンドライト組織に変る臨界値についても2, 3の研究が行われ、 $(G_1/V)^{1/2}$ をパラメータとして検討され

表4-1 Fe-0.1%C合金の最小安定化温度勾配
($O=8 \times 10^{-3} \text{mm}^2/\text{s}$, $k_0=0.13$, $m=-85\text{K}/\%$)

V (mm/s)	0.01	0.1	1
G_1 (K/mm)	71	710	7100

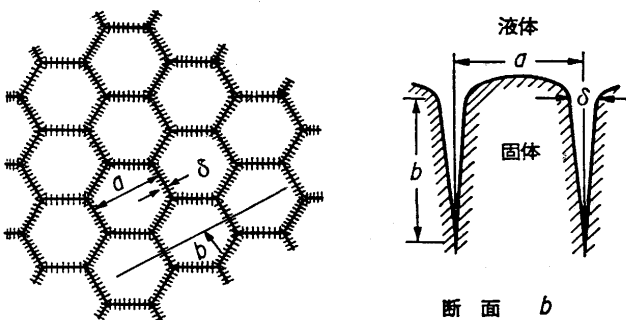


図4-6 六角状セルの断面

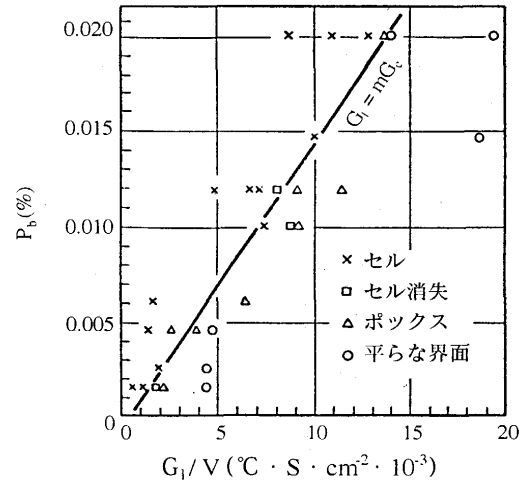


図4-7 Sn-Pb合金におけるセル状組織形成の条件

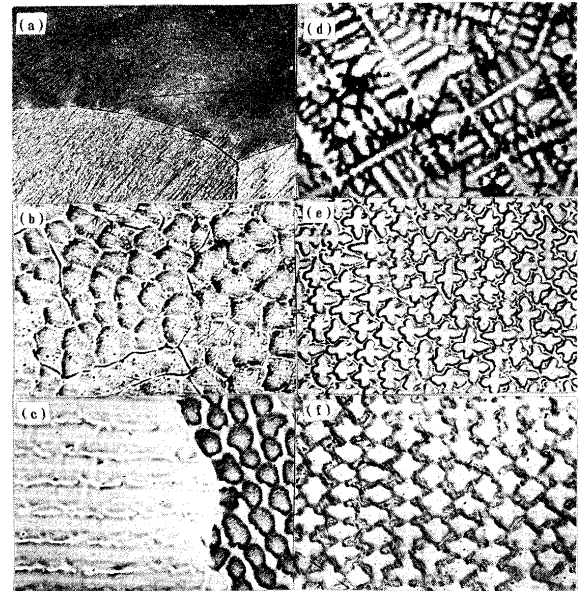


写真4-1 25Cr-20Ni鋼の凝固条件とサブ組織の関係 (×20)

- (a); 平らな界面で凝固したと思われる結晶粒, $G_1=26^\circ\text{C}/\text{cm}$, $V=0.0065\text{cm}/\text{min}$,
- (b); セル状組織, $G_1=45^\circ\text{C}/\text{cm}$, $V=0.022\text{cm}/\text{min}$,
- (c); セル状組織, $G_1=49^\circ\text{C}/\text{cm}$, $V=0.011\text{cm}/\text{min}$,
- (d); デンドライト組織, $G_1=5^\circ\text{C}/\text{cm}$, $V=0.33\text{cm}/\text{min}$,
- (e); デンドライト組織, $G_1=48^\circ\text{C}/\text{cm}$, $V=0.12\text{cm}/\text{min}$,
- (f); デンドライト組織, $G_1=44^\circ\text{C}/\text{cm}$, $V=0.084\text{cm}/\text{min}$

ているが⁴⁻¹³⁾⁻⁴⁻¹⁵⁾その物理的意味は明らかにされていない。

鈴木⁴⁻¹⁶⁾は25Cr-20Ni鋼の凝固組織と凝固条件の関係を詳細に研究し、写真4-1および図4-8のような関係を得た。図4-8から G_1/V の値により凝固組織が明確に識別でき、組成的過冷が組織形成の原因になっていることが明らかにされた。

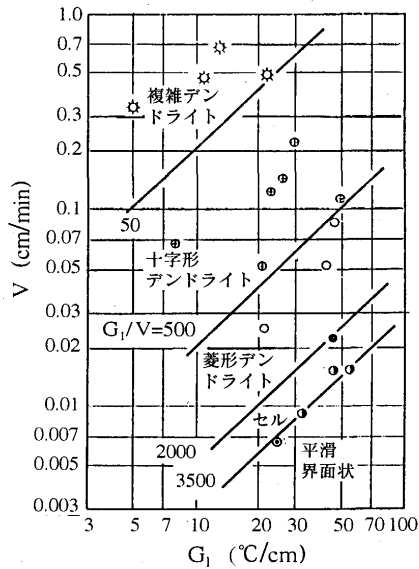


図 4-8 25Cr-20Ni鋼におけるデンドライトの形態と G_1/V の関係

4・3 固一液界面の安定性のMullins-Sekerkaの解析

4・3・1 はじめに

Chalmersら⁴⁻¹¹⁾によって提案された組成的過冷理論によって結晶成長の理論的解析の夜明けを迎えることができ、1950年代から1960年代にかけてすばらしい展開を見せてきた。しかし、その後の研究から組成的過冷理論には次のような欠点のあることが分った。

(1) 界面エネルギーの影響が考慮されていないので、平らな界面に凹凸が生じた時の過冷量の変化を見積ることができない。

(2) 液体の温度勾配のみで固体の温度勾配を考慮していない。

(3) 組成的過冷の理論では、界面が不安定になって発達する界面の乱れの大きさについて何の情報も与えることができない。

界面はもともと完全に平らなものではなく、無限に小さい凹凸のある曲った面であり、その凹凸の大きさが温度や溶質濃度の変化によって変動すると想定して界面を解析する摂動法がMullinsとSekerka⁴⁻²⁾(場合によりM-Sと略記する)によって提案された。小さなパラメータ ϵ を含んだ微分方程式の解を ϵ のべき級数の形で求める近似解法を摂動法と呼んでいる。

MullinsとSekerkaの解析後、Sekerka⁴⁻¹⁷⁾やDeleves⁴⁻¹⁸⁾によって数学的に完全に解かれたが本質的に同じ結果が得られた。MullinsとSekerka⁴⁻²⁾の解析が多少近似的であると言っても厳密な解を得るにはFourier級数やLaplace変換の知識を必要とする。こうした煩わしさを避けるためにさらに簡略化された近似解が佐藤と大平⁴⁻¹⁹⁾、KurzとFisher⁴⁻⁶⁾によって試みられている。ここではMullinsとSekerkaの摂動論の概要を理解することを主目的とし、最も簡単なKurz

とFisher⁴⁻⁶⁾の解き方に従って説明してゆく。

図 4-9 に示すように平らな界面に与えた微小変位を振幅 ϵ 、波数 $\omega (= 2\pi/\lambda)$ の正弦波として想定する。

$$z = \epsilon \sin [\omega y] \dots\dots\dots (4-19)$$

ϵ は熱拡散や溶質拡散の場に影響しないほど無限に小さいので、温度と溶質濃度の時間変化は無視できるほど小さく、定常状態の方程式が使用できる。熱と溶質は拡散だけで移動するとし、固体中の拡散は無視する。また、界面エネルギー σ 、溶質の平衡分配係数 k_0 、液相線勾配 m の濃度依存性や結晶方位依存性を無視し、 k_0 と m の凝固速度依存性を無視する。このように、界面に振幅 λ が無限に小さい波の動揺を与えて、それによって生ずる濃度および温度の分布を見積り、それらの動揺が乱れとして発達し、平らな界面からセルあるいはデンドライトのような複雑な組織を形成する原因となるかどうかを検討して行く。

この問題を完全に解くには液体と固体の各相中での熱および溶質に関する4個の微分方程式を連立して解かねばならない。しかし固体中の拡散速度が非常に小さいことを考えるとこれを無視しても大きな問題とならない。MullinsとSekerka⁴⁻²⁾は次の定常状態の3方程式を基礎式とした。

$$\text{液体の濃度: } \nabla^2 C + \left(\frac{V}{D}\right) \left(\frac{\partial C}{\partial z}\right) = 0 \dots\dots\dots (4-20)$$

$$\text{液体の温度: } \nabla^2 T_l + \left(\frac{V}{a_l}\right) \left(\frac{\partial T_l}{\partial z}\right) = 0 \dots\dots\dots (4-21)$$

$$\text{固体の温度: } \nabla^2 T_s + \left(\frac{V}{a_s}\right) \left(\frac{\partial T_s}{\partial z}\right) = 0 \dots\dots\dots (4-22)$$

ここで V は界面の移動速度、 D 、 a_l および a_s はそれぞれ溶質の拡散係数、液体および固体の熱拡散係数を示す。

これらの基礎式を複雑な境界条件によって連立して解く必要があり、研究者はそれぞれこれを行っているが、その複雑な解き方を説明することは却ってこの理論の理解を困難にするように思われる。KurzとFisherはこの理論を理解し易くするため大胆な仮定により、分り易い近似解を古いテキスト⁴⁻⁶⁾で試みているので、以下にそれを説明する。

まず、温度場は直線的で温度勾配 G_1 は界面の形状に影響されないと仮定し、定常状態の仮定と合せば界面前方の液相中の濃度場は乱れた界面における濃度場を解けばよいとした。

4・3・2 わずかに乱れた界面前方の濃度分布

まず少し乱れた界面前方の濃度分布を計算する。定常状態における平らな界面の濃度分布の正確な解は(4-8)式

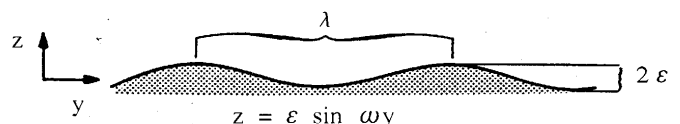


図 4-9 固一液界面における界面の乱れ

で表わされる。

$$C_1 = C_0 - \left(\frac{C_0}{k_0} - C_0\right) \exp\left[-\frac{Vz}{D}\right] \quad \dots\dots\dots (4-8)$$

摂動法を用い、この平らな界面の濃度分布の正確な解に(4-19)式と同じ形の摂動の項を加えると

$$C_1 = C_0 + \left(\frac{C_0}{k_0} - C_0\right) \exp\left[-\frac{Vz}{D}\right] + A \varepsilon \sin[\omega y] \exp[-bz] \quad \dots (4-23)$$

となる。bは加えられた項が(4-6)式を満足するよう $b = (V/2D) + [(V/2D)^2 + \omega^2]^{0.5}$ となる必要がある、Aは境界条件を満足するよう(4-23)から決められる常数である。境界条件は $z = \varepsilon \sin[\omega y]$ に対して次のようになる。

$$C_1 = C_1^* \quad \dots\dots\dots (4-24)$$

$$V(1 - k_0) C_1^* = -D \frac{\partial C_1}{\partial z} \quad \dots\dots\dots (4-25)$$

ここで C_1^* は界面の濃度を示す。界面から無限遠方 $z = \infty$ では $C_1 = C_0$ であり、 C_1 に対して C_1^* 、 z に対して $\varepsilon \sin[\omega y]$ を代入すると次式が得られる。

$$C_1^* = C_0 - \left(\frac{C_0}{k_0} - C_0\right) \exp\left[-\frac{VS}{D}\right] - AS \exp[-bS] \quad \dots\dots (4-26)$$

ここで $S = \varepsilon \sin[\omega y]$ 、 ε と S が小さい場合は $\exp(-x) = 1 - x$ 、 ε^2 および S^2 を含む項は無視されるので、(4-26)式は

$$C_1^* = C_0 + \left(\frac{C_0}{k_0} - C_0\right) \left(1 - \frac{VS}{D}\right) + AS(1 - bS) \quad \dots\dots\dots (4-27)$$

となる。(4-8)式を z について微分し、 $z = 0$ とすれば界面における液体の濃度勾配 G_c が次のように得られる。

$$G_c = -\frac{V}{D} \left(\frac{C_0}{k_0} - C_0\right) \quad \dots\dots\dots (4-28)$$

これを(4-27)式に代入し、 S^2 を含む項を消去すると

$$C_1^* = \frac{C_0}{k_0} + G_c S + AS \quad \dots\dots\dots (4-29)$$

が得られる。次に(4-23)式を z について微分し、界面における値に(4-28)式を代入すると次式が得られる。

$$\left(\frac{dC_1}{dz}\right)_{z=S} = G_c \left(1 - \frac{VS}{D}\right) - bAS \quad \dots\dots\dots (4-30)$$

(4-28)式と(4-29)式を(4-25)式に代入し、 S を消去すると

$$A = \frac{k_0 V G_c}{V_p - D b} \quad \dots\dots\dots (4-31)$$

が得られる。ここで $p = 1 - k_0$ 。このAの値を(4-23)式に代入すると、わずかに乱れた界面前方における溶質分布を表わす次式が得られる。

$$\begin{aligned} C_1 &= C_0 + \left(\frac{C_0}{k_0} - C_0\right) \exp\left[-\frac{Vz}{D}\right] + AS \exp[-bz] \\ &= C_B + \left(\frac{C_0}{k_0} - C_0\right) \exp\left[-\frac{Vz}{D}\right] + \left(\frac{k_0 V G_c \varepsilon \sin[\omega y]}{V_p - D b}\right) \exp[-bz] \\ &\quad \dots\dots\dots (4-32) \end{aligned}$$

4.3.3 界面における温度と濃度のカップリング

わずかに乱れた界面前方の溶質の分布は(4-32)式で求められるが、次にこの濃度分布に見合った平衡液相線と実際の温度とのカップリング条件を求める。バルク液体から固体への熱流束で生ずる直線的な温度場を仮定したので、温度は乱れた界面全体にわたって変化する。また界面における局部平衡を保つためには、界面における組成的過冷と曲率変化の和は成長条件で決まる温度 T^* と同じ局所的な融点に等しくなければならない。従って、温度場と濃度場は次の条件で結合されることになる。

$$T^* = T_q^* \quad \dots\dots\dots (4-33)$$

界面の熱力学平衡温度 T^* は、純金属の融点 T_m 、局所的な界面濃度に起因する温度 mC_1^* および局所的な界面の曲率に起因する温度 $K^* \Gamma$ の和として次式で表わされる。

$$T^* = T_m + mC_1^* - K^* \Gamma \quad \dots\dots\dots (4-34)$$

界面の曲率 K^* は次式で表わされる⁴⁻⁷⁾。

$$K^* = \frac{z''}{[1 + z'^2]^{3/2}}$$

ここで z' と z'' はそれぞれ $z = \varepsilon \sin[\omega y]$ の1次および2次の導関数である。 y が非常に小さい時は次のようになる。

$$\begin{aligned} K^* &= \frac{d^2 \varepsilon \sin[\omega y] / dy^2}{\left[1 + \left(\frac{d \varepsilon \sin[\omega y]}{dy}\right)^2\right]^{3/2}} = \frac{d^2 \varepsilon \sin[\omega y]}{dy^2} \\ &= \omega^2 \varepsilon \sin[\omega y] \end{aligned}$$

これを(4-34)式に代入すると T^* は次のようになる。

$$\begin{aligned} T^* &= T_m + mC_1^* - \omega^2 \varepsilon \sin[\omega y] \Gamma \\ &= T_m + mC_1^* - \omega^2 S \Gamma \quad \dots\dots\dots (4-35) \end{aligned}$$

一方バルク液体からの熱流束による温度勾配で生ずる界面の温度分布 T_q^* は次のようになる。

$$T_q^* = T_0 + G_1 z \quad \dots\dots\dots (4-36)$$

ここで T_0 ($= T_m + mC_0/k_0$) は定常状態での平らな界面の液相線温度であり、 $z = S$ であるから T_q^* は

$$T_q^* = T_m + \frac{mC_0}{k_0} + G_1 S \quad \dots\dots\dots (4-37)$$

となる。カップリング条件を満たすためには(4-35)式と(4-37)式が等しくなければならないので

$$mC_1^* - \omega^2 S \Gamma = \frac{mC_0}{k_0} + G_1 S \quad \dots\dots\dots (4-38)$$

となる。(4-29)式の C_1^* と(4-31)式のAを(4-38)式に代入すると、

$$mG_c = G_1 + \frac{mk_0 V G_c}{V_p - D b} - \omega^2 \Gamma = 0 \quad \dots\dots\dots (4-39)$$

† 今後特別な注意のない限り $\Gamma = \sigma / \Delta S_i$ の定義を用いる。

となる。ここで k_0 が非常に小さいとし $k_0 \doteq 0$ を代入して整理すると次式が得られる。

$$-\omega^2\Gamma(b-\frac{Vp}{D})-G_1(b-\frac{Vp}{D})+mG_c(b-\frac{V}{D})=0 \quad \dots\dots(4-40)$$

きわめて簡単な解析で導かれたこの(4-40)式は、完全な手順で導かれたMullinsとSekerkaの主要な結果である次式中の{ }内の表現と同じであることが分る。

$$\frac{\dot{\epsilon}}{\epsilon} = \frac{V\omega\{-2T_m\Gamma\omega^2(b-(V/D)p)-(g'+g)(b-(V/D)p)+2mG_c(b(V/D))\}}{(g'-g)(b-(V/D)p)+2\omega mG_c} \quad \dots\dots(4-41)$$

ここで $\dot{\epsilon} = d\epsilon/dt$, $\Gamma = \sigma/L$, $g = (\kappa_l/\bar{\kappa}) G_1$, $g' = (\kappa_s/\bar{\kappa}) G_s$, $\bar{\kappa} = (\kappa_s + \kappa_l)/2$, κ_l および κ_s はそれぞれ液体と固体の熱伝導度を示す。(4-40)式には ϵ の時間導関数 $\dot{\epsilon}$ が含まれていない。ここで液体と固体の温度勾配が等しく、潜熱の影響を無視すると仮定し、これを(4-41)式に適用すると、 $g+g'=2G_1$, $g'-g \doteq 0$ となる。さらにMullinsとSekerka⁴⁻²⁾は $\Gamma = \sigma/L$, KurgとFisher⁴⁻⁶⁾は $\Gamma = \sigma/\Delta S_f = T_m\sigma/L$ と定義しているの、これらを(4-41)式に代入すると次式が得られる。

$$\frac{\dot{\epsilon}}{\epsilon} = \frac{V}{mG_c} \left\{ -\Gamma\omega^2(b-\frac{Vp}{D}) - G_1(b-\frac{Vp}{D}) + mG_c(b-\frac{V}{D}) \right\} \quad \dots\dots(4-42)$$

4.3.4 界面の安定性の解析

Al-Cu合金を例とし、(4-42)式の $\dot{\epsilon}/\epsilon$ と λ との関係を図4-10に示した。パラメータ $\dot{\epsilon}/\epsilon$ は小さな摂動の振幅の相対的な発達速度を示し、最大値のある関数となる。波長 λ が非常に短い場合には曲率の減少によって $\dot{\epsilon}/\epsilon$ は負の値となり乱れは消失する傾向になる。 λ_1 以上の波長では乱れが強調され、最高の振幅の発達速度では乱れが支配的になる。さらに λ が増加すると界面が安定化する傾向になるのは、大きな距離にわたっての溶質の拡散が困難になるためである。界面が完全に安定な場合には、この曲線は $\dot{\epsilon}/\epsilon = 0$ の直線の下に位置することになる。

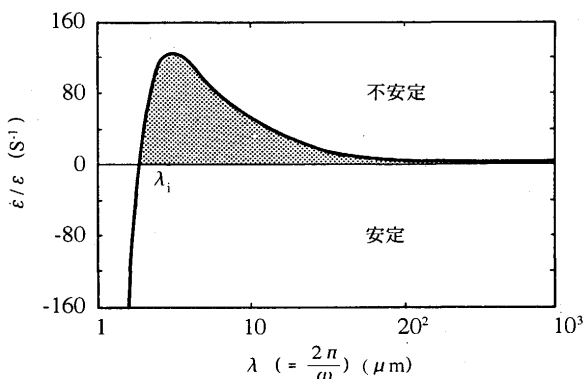


図4-10 組成過冷した固-液界面における乱れの発達速度: Al-2%Cu ($V=0.1\text{mm/s}$, $G_1=10\text{K/mm}$)

図4-10の λ_1 は与えられた条件で発達する乱れの範囲を制限する波長(最小不安定波長)を示し、次のようにして求められる。まず合金の固溶度を0と仮定すると $k_0 \doteq 0$, $p \doteq 1$ となる。この仮定を用いると(4-42)式は次のように簡略化される。

$$\frac{\dot{\epsilon}}{\epsilon} = \left(\frac{V}{mG_c}\right) \left(b-\frac{V}{D}\right) (-\omega^2\Gamma - G_1 + mG_c) \quad \dots\dots(4-43)$$

$\dot{\epsilon}/\epsilon = 0$ とおくと、右辺3項のうち第1項は0にならないので、第2項と第3項のうちのいずれかが0にならない。

まず第2項を0とするために $b-(V/D) = 0$ とおくとbの定義から

$$\lambda = \infty \quad \dots\dots(4-44)$$

となり、平らな界面は安定して乱れは起らない。

第3項を0とするため $-\omega^2\Gamma - G_1 + mG_c = 0$ とおくと

$$\omega^2\Gamma = mG_c - G_1 = \phi$$

$$\text{あるいは } \lambda_1 = 2\pi \sqrt{\frac{\Gamma}{\phi}} \quad \dots\dots(4-45)$$

が得られる。ここで $\phi = mG_c - G_1$ は平らな界面の組成的過冷度を示すから、 Γ/ϕ は不安定性への駆動力に対する毛管力の比を示す。もし ϕ が0に近づけば最小不安定波長 λ_1 は無限度となり、平らな界面は安定化の方向に向かうようになる。

以上のように、多くの大胆な仮定を含み近似度は低いが、界面の安定度に対する組成的過冷論と摂動論のおよその相互関係は理解できよう。

4.3.5 少し近似度の高い界面の安定性の解析

M-S解析の解から、液体と固体の熱伝導度の差および融潜熱の影響を無視して導かれた(4-42)式に戻ることにするが、ここで $F = (\dot{\epsilon}/\epsilon)(mG_c/V)$ とおくと次のようになる。

$$F = \frac{\dot{\epsilon}}{\epsilon} \frac{mG_c}{V} = -\omega^2\Gamma(b-\frac{Vp}{D}) - G_1(b-\frac{Vp}{D}) - mG_c(b-\frac{V}{D}) \quad \dots\dots(4-46)$$

図4-10からも分かるように $\dot{\epsilon}/\epsilon > 0$ の場合には界面の乱れは増加し、 $\dot{\epsilon}/\epsilon < 0$ では界面は安定する。同様に(4-46)式の ω の任意の値に対して $F > 0$ であれば界面の乱れが増大し、 $F < 0$ であれば界面は安定になることが分る。そこで、界面の安定-不安定遷移を決める各パラメータ間の分かり易い関係を検討することにする。

図4-11は(4-40)式から F と ω などのパラメータとの関係を示したものであるが、仮定の多い図4-10とは異なっている。図4-10では不安定領域が λ_1 と ∞ で制限されているのに対し、M-S解に少し近い図4-11では不安定領域は λ_1 と λ_c で制限されている。

(4-46)式から F と含まれているパラメータの関係を定性的に知ることはできる。曲率効果 $\omega^2\Gamma$ と液相の温度勾配 G_1

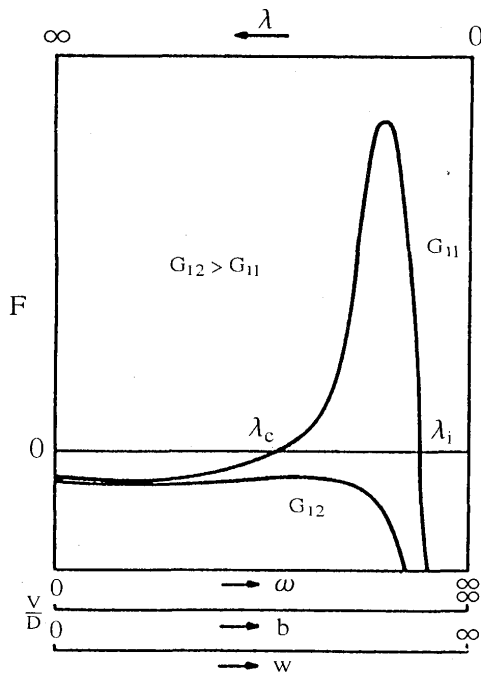


図 4-11 組成過冷した固-液界面における乱れの発達速度

はFの値を減少させて界面の安定性を増加するが、 mG_c は常に正の値なので界面を不安定にさせる。しかしbは ω の関数であるため(4-46)式は複雑な ω の関数となり、そのままFを計算するには大変な困難の伴うことが分る。

図4-11から安定性の基準を導き出すためには(4-46)式が正の ω に対して根をもつかどうかを知る必要がある。もし根がなければ曲線は正の ω に対して $F=0$ の直線の上に行かないのでFは何時でも負の値となり、界面は安定となる。

ここで(4-46)式の根を求むることはあまり簡単でないので、KurzとFisher⁴⁻⁶⁾は根を求むる代りに次のような巧妙な方法を試みている。Descartesの定理は“任意の代数式においては、正の根の数は式の係数の符号の変化の数を越えることはない”と教えている。この定理を(4-46)式に適用して根の有無を知るために、(4-46)式を次のように変形する。

$$F = -\Gamma b^3 + \frac{V\Gamma}{D}(1+p)b^2 + \left(\frac{p\Gamma V^2}{D^2} + mG_c - G_1\right)b + \left(\frac{mG_c V}{D} - \frac{G_1 V p}{D}\right) \dots (4-47)$$

さらに $b = W + (V/D)$ を代入すると

$$F = -\Gamma W^3 - \frac{V\Gamma}{D}(1+k_0)W^2 + (mG_c - G_1 - \frac{k_0\Gamma V^2}{D^2})W^1 - \left(\frac{k_0GV}{D}\right) \dots (4-48)$$

となる。ここでWは図4-11の横軸を変えるために導入した勝手な変数である。今は(4-48)式に根が存在するかどうか問題であり、根がどの位置にあるとかどんな値をもつ

かということは問題にならない。

表4-2は(4-48)式の係数の符号を示したものである。表から係数の符号が変わるのは W^1 だけであり、 W^1 の符号が(-)の時は係数の変化はなく、(4-48)式には根が存在しないので界面は安定となる。 W^1 の符号が(+)の時は係数は2度変化するので(4-48)式には最大2個の根の存在することは分るが、界面の安定性がどうなるかは分らない。

係数 W^1 の符号が(-)になるためには(4-48)式から

$$mG_c - G_1 - \frac{k_0 V^2 \Gamma}{D^2} \leq 0 \dots (4-49)$$

でなければならない。従って界面が安定する条件は

$$G_1 \geq mG_c - \frac{k_0 V^2 \Gamma}{D^2} \dots (4-50)$$

となる。(4-16)式および(4-17)式を用いて mG_c を書き換えると

$$G_1 \geq \frac{V\Delta T_0}{D} - \frac{k_0 V^2 \Gamma}{D^2} \dots (4-51)$$

となる。前述のように、簡単な組成的過冷基準では、 $G_1 > mG_c$ で平らな界面は安定する。しかし(4-50)式では右辺に加えられている曲率項が液相線の温度勾配を減少させることになるので $G_1 > mG_c$ だけでは界面の安定性を予測することはできない。例えば、 $G_1 < mG_c$ で組成的過冷が認められる条件でも(4-51)式から平らな界面の安定が可能になることもある。

このように、Descartesの定理の利用により有効な安定性基準を手軽に導くことができた。しかしこの方法は根があるかないか調べるだけで、符号が変化し根がある場合については何の答も出すことができない。

4.3.6 正確な安定性の解析

これまでの説明で摂動論を用いて解析した固-液界面の安定-不安定遷移の大略の意味は理解できたと思うが、手順を簡単にするために液体と固体の熱伝導度の差および溶融潜熱の効果を無視してきた。安定-不安定遷移を正確に解析するためには、MullinsとSekerka⁴⁻²⁾によって導かれた(4-41)式を出発点にしなければならないのは勿論である。しかし、ここまでは理解を助けるため煩わしさを避けてきたのであるから、ここでも(4-41)式から得られる結果だけを利用することにする。

Sekerka⁴⁻²⁰⁾はM-S解析の結果に基づき次のような安定基準の式を導いた。

$$\frac{(g' + g)}{2mG_c} > S(A^*, k_0) \dots (4-52)$$

ここで $S(A^*, k_0)$ はSekerkaの安定関数と呼ばれるもので、

表 4-2 安定関数(4-48)式の係数の符号

係数	W^3	W^2	W^1	W^0
符号	-	-	-か+	-

A*およびk₀の関数であり次のような関係にある。

$$r^3 + (2k_0 - 1)r = \frac{2k_0}{(A^*)^{1/2}} \quad \dots\dots\dots (4-53)$$

$$S(A^*, k_0) = 1 + \frac{A^*}{4k_0} - \frac{3}{2}(A^*)^{1/2}r + \frac{A^*(2k_0 - 1)r^2}{4k_0} \quad \dots\dots\dots (4-54)$$

$$A^* = \frac{k_0 \Gamma T_m V^2}{m G_c D^2} \quad \dots\dots\dots (4-55)$$

ここでΓはM-Sの定義によるΓ=σ/Lである。(4-52)式を書き換えると界面の安定条件は次のようになる。

$$\left(\frac{\kappa_1 G_1 + \kappa_s G_s}{\kappa_1 + \kappa_s}\right) \frac{1}{S(A^*, k_0)} > m G_c \quad \dots\dots\dots (4-56)$$

左辺をG*とおくと

$$G^* > m G_c \quad \dots\dots\dots (4-57)$$

この関係を組成的過冷基準による(4-18)式、熱の影響を無視して導いたM-S理論基準の(4-50)式と比較すれば、3者の特徴をよく理解することができよう。

Sekerka⁴⁻²⁰⁾はさらに安定関数S(A*, k₀)の論議を次のように進めている。(4-52)式とM-S解析の凝固速度Vの次式

$$V = \frac{D k_0 G_c}{(k_0 - 1) C_\infty} = \frac{\bar{\kappa}}{L} (g' - g)$$

を用いて(4-52)式を実験で測定できるパラメータで次のように書換えた。

$$\frac{2k_1}{\kappa_s + \kappa_1} \frac{k_0}{(1 - k_0)} \left[\frac{L}{2\kappa_1} + \frac{G_1}{V} \right] \frac{D}{-m C_\infty} > S(A^*, k_0) \quad \dots\dots\dots (4-58)$$

図4-12はS(A*, k₀)とA*の関係を種々のk₀について計算したものである。図4-12から次のようなことが分る。

- (1) A*が小さくなるとS(A*, k₀)が増加して1に近づき界面の安定領域が減少する。
- (2) k₀が大きくなると界面の安定領域が増加する。

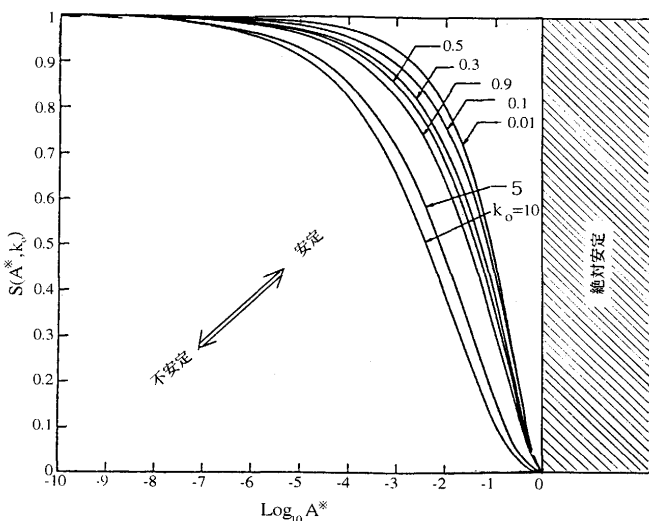


図4-12 2, 3のk₀における安定関数S(A*, k₀)とA*の関係

(3) A*が大きくなって1を超えるとS(A*, k₀)は0となり界面は常に安定な絶対安定(Absolute Stability)な領域となる。(4-16)式を用いて(4-55)式のA*を書き換えると

$$A^* = \frac{k_0 V \Gamma}{\Delta T_0 D} \quad \dots\dots\dots (4-59)$$

となる。A* > 1となるための凝固速度Vは

$$V = \frac{\Delta T_0 D}{k_0 \Gamma} \quad \dots\dots\dots (4-60)$$

となる。この式を用い、Fe-10%Niにつき、k₀=0.95, D=5×10⁻³mm²/s, ΔT₀=15K, Γ=10⁻⁴Kmmを代入して計算すると、Vは8m/s以上の凝固速度にならないとA*は1より大きくなり絶対安定の領域に入らないことが分る。

4.3.7 実験による界面の安定-不安定遷移の観察

M-S理論が提案されるまでは、(4-18)式の組成的過冷基準に従って界面の乱れが評価できると考えられ、たとえば図4-7に示すSn-Pb合金のように、界面の安定-不安定遷移は組成的過冷基準で十分説明できると考えられてきた。

M-S基準に関する実験的検証は、その中に多くの物性値が含まれ、それらの精度の確保が難しいこともあってあまり多くの実験は行われていないようである。

DavisとFryczk⁴⁻²¹⁾はSn-In(25~400ppm)合金の凝固組織から界面の安定-不安定遷移基準の計算値との関係を図4-13のように得ている。計算に必要なSn中のInの拡散係数は自分達で測定しているが、その他の物性値は文献値を用いている。

ここで界面安定の組成的過冷基準

$$\frac{G_1}{V} \frac{k_0}{1 - k_0} \frac{D}{-m C_0} > 1 \quad \dots\dots\dots (4-61)$$

の左辺を“Supercooling Test Function (STF)”と表わし、(4-58)式の左辺を“Test Function (TF)”で表わした。通常の凝固過程ではS(A*, k₀)は非常に1に近いので(4-58)式のTF > S(A*, k₀)はTF > 1となる。界面安定の

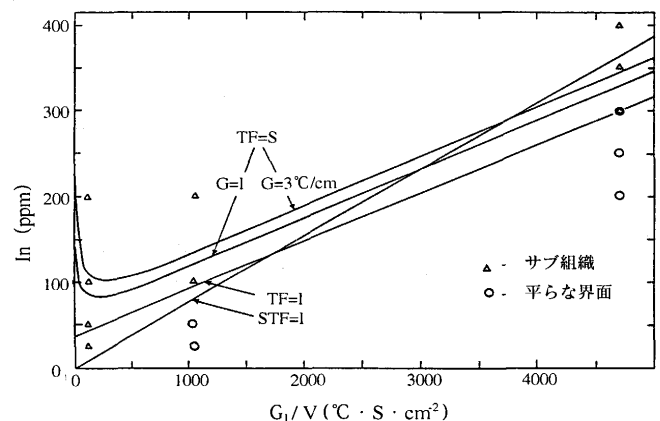


図4-13 Sn-In合金のサブ組織と計算された界面安定基準の関係

条件をまとめると、

組成的過冷基準 $STF > 1$

M-S基準 $TF > 1$

図4-13から凝固速度が小さく G_1/V の大きい ($\approx 5000^\circ\text{C}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-2}$) 場合にはM-S基準によく合うが、 G_1/V が小さい ($\approx 100^\circ\text{C}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-2}$) の場合はむしろ組成的過冷基準に合うことが分る。

佐藤ら^{4-22)~4-24)}はいくつかのAl合金について界面の安定-不安定遷移を検討しており、図4-14⁴⁻²⁴⁾はその1例でAl-Zn合金の結果を示す。ここで、 D , k_0 および σ を自分で測定している。ここで G^* は(4-56)式で定義したものである。

図4-14(a)から、Al-Zn合金の平らな界面の乱れはM-S解析法に一致することが分る。また図4-14(b)から、 $G_1 = mG_c$ の対角線と点線の間では、 $G_1 > mG_c$ で組成的過冷が存在しないにもかかわらず界面は乱れて不安定になっていることが明らかである。こうした事実は簡単な解析で得られた(4-50)式によってすでに予測されていたことである。

おわりに

組成的過冷理論を出発点とし、平らな固-液界面の安定-不安定遷移をM-S理論によって解析した。M-S理論の理解は安易ではないので、数学的厳密さを捨て、M-S理論の概要をできるだけ多く理解できるような取扱いを試みてきた。

凝固過程に関する摂動論は、高次の摂動まで取った解析、平らでない界面の安定性の解析、界面波の結晶方位依存性に基づいた解析、結晶粒界を起点とした界面の乱れの解析など多くの新しい展開が試みられているようである。しかし、それらはいずれも難解であり日常の問題を解くのにそのまま適用できるものではないようである。これまでの解

説で、平らな界面の安定性の解析すらままならないし、確認する実験データすら十分にないのが現状と言えよう。

そうすると、M-S理論不必要とか深入り無用論といった議論も考えられないことはないが、前述したように組成的過冷論はサブ組織の大きさなどの予測には全く無力であることを思い起すべきである。後述するように、凝固過程の決め手の一つであるセルとかデンドライトの大きさの推定に大きな威力を発揮するのみならず、それ以外に力強い武器もないことを考慮し、難解極まりないこの理論を理解する万全の努力を重ねるべきであろう。

記号

(第3章)

- $f\{hkl\}$; 結晶格子因子
- L ; 溶融潜熱
- N ; 界面における格子点の総数
- n ; 実際の表面原子の最近接原子数
- Q_F ; 液体拡散の活性化エネルギー
- R ; ガス恒数
- ΔS_f ; 1モル当たりの溶融エントロピー
- T ; 温度
- T_m ; 溶融温度
- ΔT ; 過冷度
- V ; 成長速度
- V_A ; 表面に単位時間に到達する原子数
- V_L ; 単位時間に表面を去る原子数
- $\alpha (= \Delta S_f / R)$; 無次元溶融エントロピー
- ν ; 表面にない原子の最近接原子数

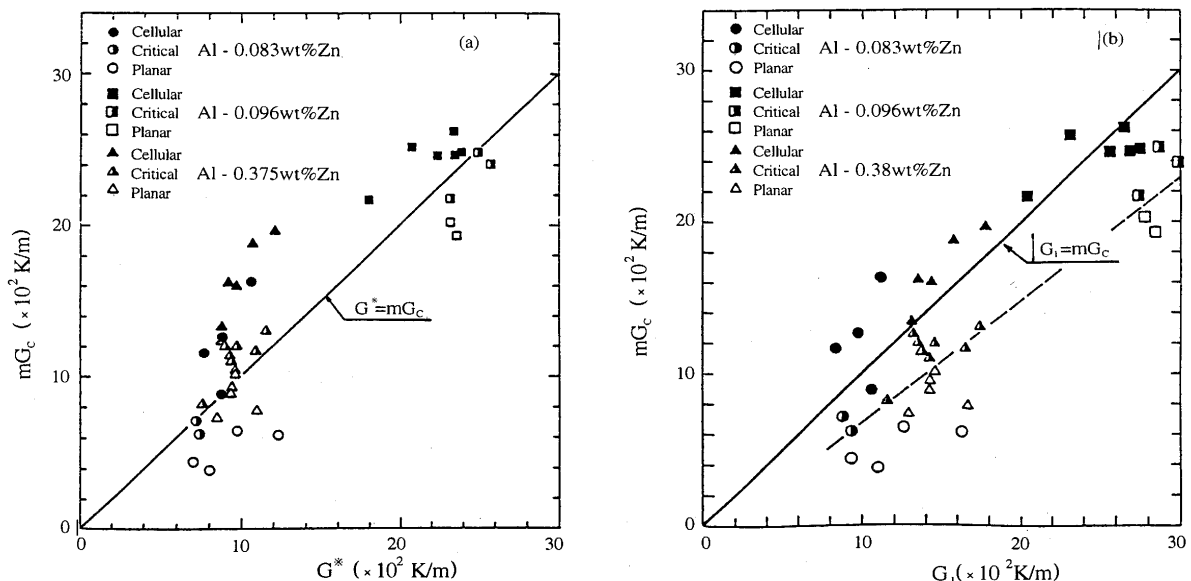


図4-14 Al-Zn合金のサブ組織と計算された界面安定基準の関係

(第4章)

A^* ; 安定解析におけるパラメータ
 a ; 熱拡散係数
 b ; $(V/2D + [(V/2D)^2 + \omega^2]^{0.5})$
 C ; 濃度
 C_0 ; 合金の初期濃度
 C_∞ ; 界面から遠い液体中の溶質濃度
 D ; 液体中の拡散係数
 F ; 界面の安定関数
 f_s ; 固相率
 G_1 ; 界面における液体の温度勾配
 G_c ; 界面における液体中の溶質濃度勾配
 K^* ; 界面の曲率
 k_0 ; 平衡分配係数
 L ; 溶融潜熱
 m ; 液相線勾配
 p ; $p = 1 - k_0$
 S ; 摂動項
 $S(A^*, k_0)$; 界面の安定関数
 ΔS_f ; 容積当たりの溶融エントロピー
 t ; 時間
 T ; 温度
 T_d ; バルク液体の温度
 T_l ; 液体の温度, 液相線温度
 T_s ; 固体の温度
 T_m ; 純金属の融点
 T_0 ; 平らな界面の液相線温度
 V ; 界面の移動速度
 y ; 界面における座標
 Z ; 観測系の座標
 z ; 界面に垂直な座標
 δ ; 濃度境界層の厚さ
 δ_c ; 濃度境界層の厚さ
 δ_t ; 熱境界層の厚さ
 ϵ ; 摂動の振幅
 $\dot{\epsilon}$; 振幅の発達速度
 Γ ; Gibbs-Thomson係数
 $\Gamma = \sigma / \Delta S_f$; Kurz-Fisherの定義
 $\Gamma = \sigma / L$; M-Sの定義
 σ ; 界面エネルギー
 λ ; 波長
 κ ; 熱伝導度
 $\bar{\kappa}$; 平均熱伝導度

ϕ ; 温度勾配差, $mG_c - G_1$
 ω ; 波数
 上付き
 $*$; 界面
 下付き
 l ; 液体または液相線
 s ; 固体または固相線

文 献

(第3章)

- 3-1) W.Kurz and D.J.Fisher : Fundamentals of Solidification, (1989), [Trans Tech Pub.]
- 3-2) K.A.Jackson : Liquid metals and Solidification, (1958), p.174 [American Society for Metals, Cleveland]
- 3-3) K.A.Jackson : J.of Crystal Growth, 3/4 (1968), p.507

(第4章)

- 4-1) W.A.Tiller, K.A.Jackson, J.W.Rutter and B.Chalmers : Acta Metallurgica, 1 (1953), p.428
- 4-2) W.W.Mullins and R.F.Sekerka : J.Applied Phys., 35 (1964), p.444
- 4-3) W.Kurz and D.J.Fisher : Fundamentals of Solidification, (1984), p.154 [Trans Tech Publications]
- 4-4) B.Chalmers : Principles of Solidification, (1964), [John Wiley & Sons, Inc., New York], 岡本, 鈴木訳 : 金属の凝固, (1971), [丸善]
- 4-5) M.C.Flemings : Solidification Processing, (1974), [MacGraw-Hill, New York]
- 4-6) W.Kurz and D.J.Fisher : Fundamentals of Solidification, (1984), [Trans Tech Publication]
- 4-7) W.Kurz and D.J.Fisher : Fundamentals of Solidification, (1989), [Trans Tech Publication]
- 4-8) E.Scheil : Z.Metallk., 34 (1942), p.70
- 4-9) J.A.Burton, R.C.Prim and W.P.Slichter : J.Chem. Phys., 21 (1953), p.1987
- 4-10) J.W.Rutter and B.Chalmers : Can. J.Phys., 31 (1953), p.15
- 4-11) H.Biloni, G.F.Bolling and G.S.Cole : Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p.930
- 4-12) D.Walton, W.A.Tiller, J.W.Rutter and W.C.Winegard : Trans. AIME, 203 (1955), p.1023
- 4-13) W.A.Tiller and J.W.Rutter : Can. J.Phys., 34 (1956), p.96
- 4-14) T.S.Plaskett and W.C.Winegard : Can. J.Phys., 38 (1960), p.1077
- 4-15) E.L.Holmes, J.W.Rutter and W.C.Winegard : Can. J.Phys., 35 (1957), p.1223
- 4-16) 鈴木章, 長岡豊 : 金属学会誌, 33 (1969), p.658
- 4-17) R.F.Sekerka : J.Cryst. Growth, 3 (1968), p.71
- 4-18) R.T.Deleves : Crystal Growth, (1975) [Pergamon, Oxford], p.40
- 4-19) 大平五郎, 佐藤有 : 日本学術振興会, 製鋼第19委員会第3分科会, 昭和53年2月9日
- 4-20) R.F.Sekerka : J.Applied Phys., 36 (1965), p.264
- 4-21) K.G.Davis P.Fryzuk : J.Crys. Growth, 8 (1971), p.57
- 4-22) T.Sato and G.Ohira : J.Crys. Growth, 40 (1977), p.78
- 4-23) T.Sato, K.Shibata and G.Ohira : J.Crys. Growth, 40(1977), p.69
- 4-24) T.Sato, K.Ito and G.Ohira : JIM, 21 (1980), p.441

(知っておきたい金属凝固の基礎(III)は「鉄と鋼」Vol.80, No.6に掲載します。)