

知っておきたい金属凝固の基礎 (III)

郡司 好喜*

Kōki GUNJI

Introduction to Solidification of Metals (III)

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) Vol.80 No.5に掲載

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 共晶の凝固
 - 共晶の形態
 - 共晶の成長
- 6.2 包晶凝固
 - 包晶反応
 - 包晶変態

第2相の一次準安定析出

多成分系の包晶変態

5

単相合金の凝固組織：セル及びデンドライト

抜熱されつつある温度場で凝固する純金属及び合金の初期のマイクロ組織は単相組織（セル及びデンドライト）と多相組織（共晶組織と包晶組織）に大別される。凝固形態は似たような理論モデルで記述できるが、その展開は次のような2段階に分けられよう。

第1段階は、マイクロ組織、過冷却及び成長速度の間の一般的関係を記述できる方程式の導出。

第2段階は、マイクロ組織、過冷却及び成長速度の間の唯一の関係を定める基準の選択。

この章ではデンドライト状結晶の構造や生成過程について論議を進めて行くが、古くから多くの研究が継続的に行われてきたにもかかわらず、すっきりした結論があまり多く得られていないのが現状のようである。

凝固過程に強く影響するのは熱の発散であり、複雑な結晶パターンの成長は非線形であり、不安定な自由境界値問題でもあり、時々刻々動力学的に変わる複雑な境界を追わなければならない。こうした熱の不安定性を安定化するため表面張力が導入され、熱の安定性と界面張力の微妙なバランスで凝固の問題が検討されてきた。こうした問題は最近台頭してきたカオスの領域での検討が最適と思われる、この分野での精度のよい成果が待たれる所である。

5.1 熱の流れと凝固組織

金属の凝固組織は2種類の熱の流れによって決められる。液体及び固体における温度勾配が正であれば凝固で発生した潜熱は固体を通して消散する。こうした温度場は方向性凝固で起り、凝固組織は柱状晶帯となる。

平成5年12月20日受付 平成6年1月14日受理 (Received on Dec. 20, 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5章) solid-liquid interface energy; undercooling; local solidification time; M-S theory; solidification microstructure; cell; dendrite; arm-spacing; tip radius; ostwald-ripening.

一方、結晶の周りを過冷液体が囲んでいると固-液界面では液体中に負の温度勾配が生ずる。この場合には凝固潜熱は液体を通して消散する。こうした温度場は鋳物の中心域で起り、凝固組織は等軸晶帯となる。

図5-1は合金デンドライトの温度場を示したものである。(a)は方向性成長の場合を、(b)は等方性成長の場合を示す。(a)の場合、柱状晶は熱流束 q の方向と反対に、それと平行して内部に向かい速度 V で成長する。従って液体が最高の温度であり、デンドライトの先端は液相線温度となる。

デンドライトで造られる結晶粒界は、デンドライトの主軸に平行に固体の長さに沿って連結して行く。各デンドライトは隣りのデンドライトと低角の境界を造り、枝分れの繰返して作られた多くの主軸が一緒になって一つの結晶粒を造る。これらのデンドライトは互に平行に並びそれらの間隔は1次アームスペーシング λ_1 と定義され、枝分れた板の間隔は2次アームスペーシング λ_2 と定義される。

ここで純金属の方向性成長の場合を考えてみよう。固-液界面にある振幅の摂動が発生すると、固体側の温度勾配は減少する一方液体側の温度勾配は増加する。熱流束は温度勾配に比例するので熱流束は摂動の先端の方に流れ易くなり、固体への流束は小さくなって摂動液体は元に戻って固-液界面は安定化する。従って方向性成長する純金属は平らな界面で成長する。

(b)の等方性成長の場合、固体で発生した凝固潜熱は液体を通して運ばなければならないので、結晶部分が最高の温度となり熱流束 q は放射状に放散し、結晶は熱流の方向と同じ方向に成長する。純金属の場合を考えると、球状晶に発生した摂動はさらに深くなって先端はさらに熱を放散するから固-液界面は常に不安定となり、デンドライト状結晶が熱の流れと同じ方向に放射状に成長する。各デンドライトは結晶粒を造り、1次アームスペーシング λ_1 は結晶粒の直径に等しくなり、 λ_2 は柱状晶の場合と同じ定義で決められる。

5・2 デンドライトの形態と結晶学

合金のデンドライトの成長は不安定となった固-液界面の崩壊によって始まる。摂動は先端とくぼみの成長の差が

いちじるしくなるまで拡大する。先端は横方向にも溶質を排出できるので、先端から排出された溶質が蓄積するくぼみよりも速く成長するから、摂動はサイン状でなくなりセルが形成されることになる。

摂動領域からセルへの転移は図5-2から分るように、セルやデンドライトの1次アームスペーシングはそれを造る原因となった初期の摂動の波長より大きい。波長は初期の摂動とセルスペーシングの間に約2倍の開きがあり、セルスペーシングは一定でない。初期のセル形態はセルを減少せんとしてあるセルの成長を止め、セル数を増加するために分裂することで適正に調節される。また図5-2の下部のセル表面には摂動面が現れているが、そこからデンドライトが形成されることを予測させるものである。

セルは合金の一方方向凝固の場合にのみ成長できるが、図5-2に示すようにセルは熱流に平行して熱流の方向と反対方向に成長する。その間、セルの表面に摂動が起るとなると枝分れが生じ、さらにデンドライト形成へと進んで行く。図5-3⁵⁻¹⁾はセルからデンドライトまでの形状をまとめたものである。セルは熱流に平行し、その反対方向に楕円体に成長し、そのまま凝固が終ると固-液界面での組成的過冷の限界に近い条件で成長する。そして図4-6のように六角形の断面となる。セルの固-液界面の安定度が組成

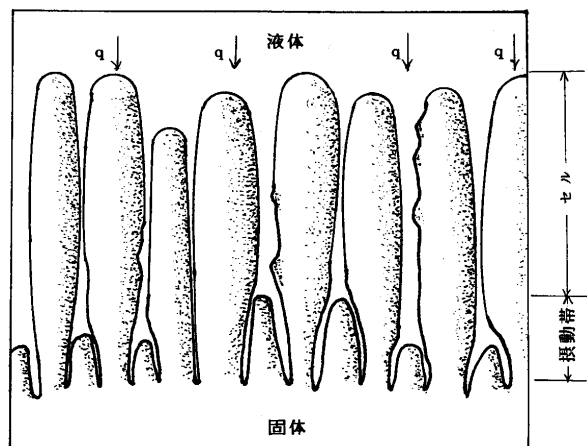


図5-2 平らな界面の乱れからセル形成へ

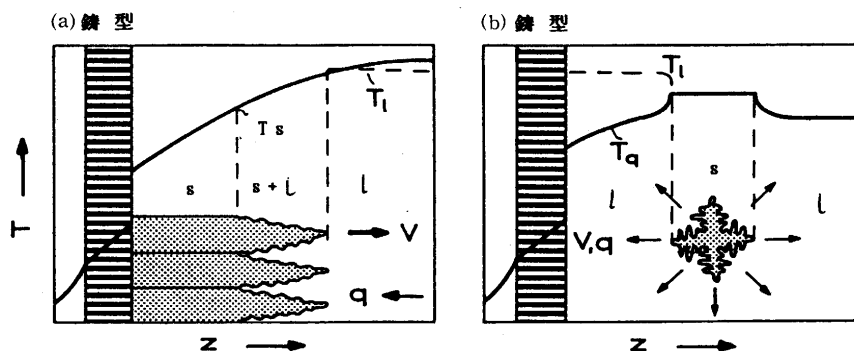


図5-1 合金デンドライトの温度場。s: 固体, l: 液体, T_l : 液相線温度, T_s : 固相線温度

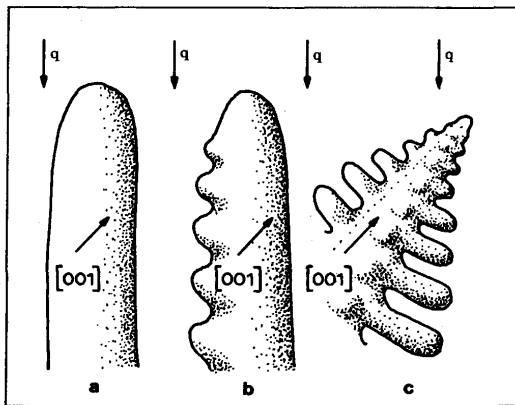


図5-3 セル，デンドライト状セルとデンドライト

的過冷から離れるにつれて界面は不安定となり，デンドライト状セル(b)からデンドライト結晶(c)が成長する。

これらの結晶は表5-1に示すような優先結晶方位に従って成長する。図5-3は立方晶の1例を示したものであるが，セルは結晶方位に関係なくその軸が熱流に平行に成長する。しかし，デンドライト主軸の成長方向は結晶の優先方位であり，熱流の方向に近い優先方位をもった結晶が成長を続けることができる。また枝分れした2次アームも同じ優先方向に成長するので，立方晶では主軸に垂直な4個の[001]方向に成長することになる。

もし，優先方位の異なる多くの結晶が一定方向の熱流の中で長時間成長を続けると，その優先方位が熱流方向との差の大きいデンドライトが消滅し，熱流方向に極めて近い方位のデンドライトのみが残り，鑄造の際に見られる大きい柱状晶の形成となる。

1次アームスペーシングが十分大きい場合には，セル状の2次アームの固-液界面が不安定となり3次あるいはそれ以上の高次アームが形成される。逆に2次アームの先端が隣りのデンドライトの拡散場に遭遇するとその成長は止まり，2次アームのライブニングが始まる。従って，2次アームスペーシング λ_2 は凝固の初期と後期で大きく異なってくる。

5.3 デンドライトの成長条件

安定した固-液界面が破れてセルやデンドライトが成長し始める条件はこれまでに概説してきた。

過冷液体中でデンドライトがどんな速度で成長するのだろうか？

デンドライト先端の形状と成長速度の関係は？

といった問題については1960年代の当初からいくつかの研

表5-1 種々の金属のデンドライトの優先成長方向

結晶構造	成長方向	金属の例
体心立方	[100]	Co, Cr, δ -Fe, Mo, W
面心立方	[100]	Ag, Al, Au, Cu, γ -Fe, Ni
体心正方	[110]	Sn
最密六方	[1010]	Mg, Zn

究が試みられており，近年次第にその姿が明らかになりつつある。

デンドライト先端が成長している間，熱(純金属の場合)あるいは熱と溶質(合金の場合)が排出される。それによって成長しつつある結晶の前方での拡散過程は，熱流差による過冷却(ΔT_t)，濃度差による過冷却(ΔT_c)，先端の曲率に起因する過冷却(ΔT_r)の和である次の全過冷度に依存する。

$$\Delta T = \Delta T_t + \Delta T_c + \Delta T_r \dots\dots\dots (5-1)$$

この式には，溶融エントロピーの小さい金属のような材料では原子の付着速度に起因する過冷却は無視している。

方向性凝固している合金の独立したセルあるいはデンドライトの先端における溶質の排出による濃度変化と温度変化を図5-4に示す。図の中で先端の濃度変化 ΔC の平衡濃度差 ΔC^* に対する比 $\Omega (= \Delta C / \Delta C^*)$ は過飽和度であり先端における溶質の拡散に対する駆動力を表わす。

デンドライトの成長は，デンドライト主軸の定常成長とデンドライト2次アームの非定常成長の二つの独立した過程から成立っている。デンドライトの時間に依存する特性は最近まで無視され，デンドライト成長の理論モデルは枝分れのない形を保ったまま一定速度で成長すると考えられてきた。さらに，デンドライトの理論的研究は純物質の柱状デンドライトの定常凝固に集中し，主な移動過程は熱移動に限られてきた。

Glicksmanら⁵⁻²⁾は多くの研究者によって提案されている定常状態モデルを，デンドライトの形状，Gibbs-Thomson境界条件，熱流束平衡などによって分類し，それらの中から実験値を良く説明できるものとして次の3モデルを選び出した。

- (1) Trivediモデル⁵⁻³⁾：Temkinモデルの改善
- (2) Ivantsovの修正モデル⁵⁻⁴⁾

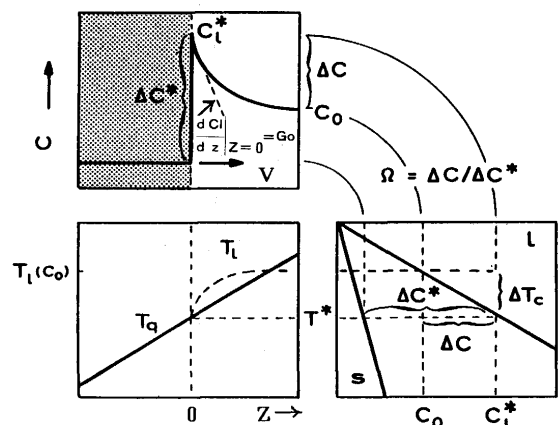


図5-4 セル先端及びデンドライト先端からの溶質排出による濃度場の変化。 T_l ；液相線温度， l ；液体， s ；固体， Ω ；過飽和度

(3) NashとGlicksmanモデル⁵⁻⁵⁾

これらのモデルでは、過冷した液体中で定常的に成長するデンドライト軸方向の成長速度Vは過冷度の関数として次のように表わした。

$$V = \beta G \Delta \theta^n \dots\dots\dots (5-2)$$

ここでβとnは各モデルに特有な常数、Gは材料のパラメータで $G = \alpha \Delta S_f L / C_p \sigma$ 、αとC_pは液体の熱伝導度と比熱、ΔS_fとLは溶融エントロピーと溶融エンタルピー、Δθ=ΔTC_p/Lは無次元過冷度でΔT=T_m-T_∞、T_mは融点、T_∞は固-液界面から遠く離れている液体の温度を示す。

(5-2)式の関係は0<Δθ<0.2ではこの理論的關係はよく維持されるが、Δθ>0.2の範囲ではβとnはΔθの増加と共に増加することが明らかにされている。Glicksmanら⁵⁻²⁾は3つのモデルに次のような数値を与えている。

$$V = 0.082 G \Delta \theta^{2.21} \text{ (修正Ivantsovモデル)} \dots\dots (5-3)$$

$$V = 0.050 G \Delta \theta^{2.65} \text{ (Trivediモデル)} \dots\dots\dots (5-4)$$

$$V = 0.114 G \Delta \theta^{2.65} \text{ (Nash-Glicksmanモデル)} \dots (5-5)$$

これまでデンドライト先端の形状はあいまいに説明してきたが、デンドライトの形状を回転体と最初に示唆したのはPapapetrou (1931年)⁵⁻⁶⁾である。写真5-1はHuangとGlicksman⁵⁻⁹⁾が得たサクシノニトリルのデンドライトの1例を示したものである。写真から、先端は回転放物体となっており、先端のすぐ近くの領域は完全な回転放物体から少しずれていることが分る。また、過冷液体中におけるこの回転放物体の形状をした等温の針状結晶について、拡散問題の数学的解を最初に与えたのはIvantsov(1947年)⁵⁻⁷⁾なのである。

しかしIvantsovは固-液界面エネルギーの影響を考慮しなかったので、GlicksmanとSchaefer⁵⁻⁴⁾は界面エネルギー

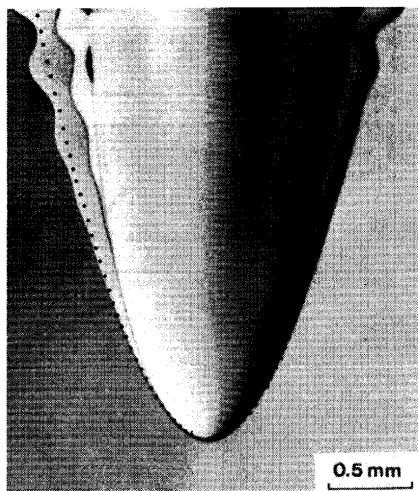


写真5-1 サクシノニトリルのデンドライト形状。デンドライト先端の近傍のみが回転放物体である。写真の点は放物体の形状を示す

の影響を考慮した修正Ivantsovモデルを提案している。一方、Temkin⁵⁻⁸⁾はIvantsov⁵⁻⁷⁾と同様な考え方で放物線座標における定常熱流の方程式を次のように与えている。

$$\frac{\partial^2 U_i}{\partial \alpha^2} + \left(\frac{1}{\alpha} + 2P_e \alpha\right) \frac{\partial U_i}{\partial \alpha} + \frac{\partial^2 U_i}{\partial \beta^2} + \left(\frac{1}{\beta} - 2P_e \beta\right) \frac{\partial U_i}{\partial \beta} = 0 \dots\dots\dots (5-6)$$

ここでU_i(α, β)は温度場、iは液体と固体を表わし、αとβは直交放物線座標、P_e=VR/2a_iはPeclet数、Rは回転体先端の曲率半径、a_iは熱拡散係数を示す。

Temkinは放物線座標の境界条件を次のように決めた。

$$U_L(1, \beta) = U_S(1, \beta) = -\frac{\sigma}{\Delta S_f \cdot R} \frac{(2 + \beta^2)}{(1 + \beta^2)^{3/2}} = -\frac{V}{\mu_0} \frac{1}{(1 + \beta^2)^{1/2}} \dots\dots\dots (5-7)$$

ここでΔS_fは溶融エントロピー、μ₀は均一な付着についての界面の速度係数を示す。

(5-7)式を用いると(5-6)式の解は次のようにまとめられる。

$$\Delta \theta = P_e e^{P_e} E_1(P_e) + \Delta \theta_c \dots\dots\dots (5-8)$$

ここでE₁(P_e)は指数積分関数を示す。Δθ_cはGibbs-Thomson過冷度であり、VおよびRの関数となる。Ivantsovの原論文⁵⁻⁷⁾ではσ=0であるからΔθ_c=0となる。この場合(5-8)式から一つのΔθに対して、すなわち過冷度一つに対して一つのP_eが決まる。ところが、

$$P_e = \frac{VR}{2a_i} \dots\dots\dots (5-9)$$

であるから、Vが大きければRは小さく、Rが大きければVは小さくなるので、与えられた一つの過冷度に対してVとRが唯一つ決まるわけではない。唯、実際には大きさの異なるデンドライトが同時に成長することはないので唯一つのVとRが存在することになる。

先端の曲率半径Rが減少し、限りなく0に近づけばVは限りなく大きくなるはずであるが現実には起らない。それはRが小さくなれば固-液界面エネルギーによる融点降下が大きくなり、T_m-T_∞が小さくなってついには負になってしまうためである。(5-8)式からσ≠0であればΔθ_c≠0となり、Gibbs-Thomson効果は界面の平衡温度を下げ過冷を効果的に下げる。これはR→0による急速な成長からデンドライトを守り、デンドライトのV-Rの關係にV_{max}の存在を示すことになる。図5-5⁵⁻⁹⁾はIvantsovモデル⁵⁻⁷⁾、修正Ivantsovモデル⁵⁻⁴⁾、Temkinモデル⁵⁻⁸⁾の解をサクシノニトリルを1.200℃過冷した場合について求めたものである。図から分るようにRが小さくなるとVが急激に低下し、Vに最大値V_{max}の存在することを示している。こうした解析を行った人々はこのV_{max}こそデンドライトの実際の成長条件である

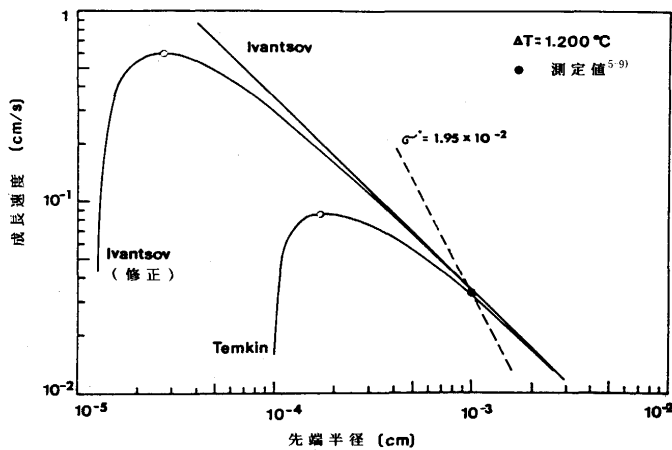


図5-5 サクシノニトリルのデンドライト先端の挙動の測定値と理論モデルとの比較。○は各モデルで決められた最大成長速度。点線は安定性パラメータで決められた関係を示す

と考えたが、図5-5から分るようにHuangとGlicksman⁵⁻⁹⁾の実験値はこれらの V_{max} から全く離れており、所謂“最大成長速度説”は現実的でないことが明らかになった。

5.4 デンドライトの安定性基準

デンドライトの成長には、先端の安定成長と同時に非定常の側枝の成長も含まれてくる。それを同時に解析しようとし、例えばTemkin⁵⁻⁸⁾の安定性モデルにMullin-Sekerka理論⁵⁻¹⁰⁾を適用する試みもなされたが⁵⁻¹¹⁾、その試みは失敗している。その原因はTemkin⁵⁻⁸⁾の定常モデルが正しくなかったためと考えられている。

Oldfield⁵⁻¹²⁾は定常成長するデンドライトをコンピュータシミュレーションで研究し、定常成長が保証されるような安定条件がデンドライト先端には必要であることを見出した。固-液界面の安定性が安定成長を直接制限するというこの概念に基づいた2, 3のデンドライト先端の安定性基準が次のように提案されているが、それらのいずれもが $VR^2 = \text{一定}$ として数学的に記述されている。

5.4.1 Oldfieldモデル⁵⁻¹²⁾

熱拡散で生ずる不安定な力は安定化するGibbs-Thomson効果の力に等しいという考え方に基づいてデンドライト先端の安定な形状を決めた。

単純デンドライトの解析から、デンドライト先端に直角な方向の温度勾配 $G_{1,t}$ を次のように決めた。

$$G_{1,t} = \frac{4T_m\sigma}{L} \cdot \frac{1}{w^2} \dots\dots\dots (5-10)$$

ここで w はデンドライトの大きさを記述する特性長さを示す。 w と R の関係は計算によって次のように決めた。

$$w = 0.2R$$

一方、一定速度 V で成長するデンドライト先端の前面における温度勾配 $G_{1,t}$ は次のように表わされる。

$$G_{1,t} = \frac{LV}{\alpha C_p} \dots\dots\dots (5-11)$$

(5-10)式と(5-11)式から安定性基準として次式を導いた。

$$\sigma^* = \frac{2\alpha d_0}{VR^2} = 0.02 \dots\dots\dots (5-12)$$

ここで σ^* は安定性パラメータ、 d_0 は $d_0 = T_m\sigma C_p/L^2$ で表わされるGibbs-Thomson効果の特性長さを示す。

5.4.2 LangerとMüller-Krumbhaarの理論

彼らは二つの安定性パラメータを提案している。

(1) L-MKモデル (LangerとMüller-Krumbhaarモデル)

コンピュータを用いる数値解析によって研究したが、まず摂動していない基本の回転放物体から離れたデンドライト表面の移動を記述するための線型積分-微分方程式を導いた。また運動方程式は時間に依存する拡散場について擬定常近似によって導き、その場合固体の熱拡散は無視し、物質は完全等方性と仮定した。 $P_0 \rightarrow 0$ において安定性パラメータ σ^* の運動方程式を得た。 $\sigma \neq 0$ では運動方程式は正確な解を持たないので、固有値解析により数値解析を行った。その結果、安定性パラメータとして次式を得た。

$$\sigma^* = \frac{2\alpha d_0}{VR^2} = 0.0192 \dots\dots\dots (5-13)$$

(5-13)式の σ^* には30%の不確実性があるが、これは式を解くために用いられた数値解の方法に不確実性があったためである。

(2) 平らな界面モデル

このモデルでは大胆にもデンドライト先端は平らな界面上の1点であると考えた。勿論デンドライトが平らな界面の条件では成長し得ないので全く仮想的な話ではあるが、デンドライト先端は図5-6に示すように軸方向に成長する

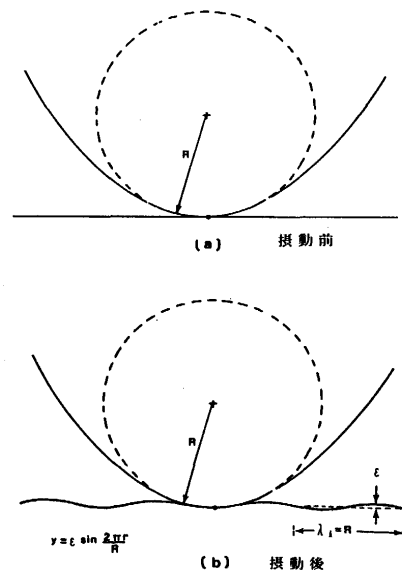


図5-6 デンドライト先端の安定性を決める平らな界面モデルの模式図

とした。デンドライト先端に対する安定条件に平らな界面と同じようにM-S理論⁵⁻¹⁰⁾を適用した。M-S理論から、平らな固-液界面が安定成長できる摂動の最大波長 λ_1 は次のようになる。

$$\lambda_1 = 2\pi \sqrt{\frac{2\alpha d_0}{V}} \dots\dots\dots (5-14)$$

さらに、デンドライト先端の安定条件として非常に単純で大胆な次のような提案を行った。

$$R \approx \lambda_1 \dots\dots\dots (5-15)$$

その根拠を次のように説明している。

「小さな半径のデンドライト先端は先端と作用し合う側枝の発達によってその半径を減少し、一方、大きな半径の先端は不安定性の発達によって小さくなろうとする。その結果、成長速度は限界の安定性をもったデンドライト先端と関連することになる。」

(5-14)式と(5-15)式から安定性パラメータとして次式を得た。

$$\sigma^* = \frac{2\alpha d_0}{VR^2} = \frac{1}{4\pi^2} = 0.0253 \dots\dots\dots (5-16)$$

図5-6はこの状態を説明している。

平らな界面の摂動は $y = \epsilon \sin(2\pi x/R)$ であり、 $x = \pi/2$ における曲率半径は次のようになる。

$$R = \frac{1}{(d^2y/dx^2)} = \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 \dots\dots\dots (5-17)$$

その結果、摂動の変位 ϵ が $\epsilon = R/\sigma^*$ のように決まってしまう矛盾も見える。

5.4.3 球モデル

デンドライト先端の安定性は先端と同じ曲率半径をもった球の安定性と同じであるとしたDohertyら⁵⁻¹⁶⁾の仮定を用い、HuangとGlicksman⁵⁻⁹⁾は次のように解析した。瞬間的な半径Rをもって成長する球についての絶対安定に関するM-S解析から次式が得られる。

$$G_{l,s} = \frac{T_m \sigma}{LR^2} (n+2)(n+1 + \frac{K_s}{K_L}) \dots\dots\dots (5-18)$$

ここでnは球面調和関数の次数を示す。サクシノニトリルでは $K_s \approx K_L$ であり、(5-10)式と(5-18)式が類似していることから(5-11)式を用いると

$$\frac{LV}{C_p \alpha} = \frac{T_m \sigma}{LR^2} (n+2)(n+1) \dots\dots\dots (5-19)$$

が得られる。 $d_0 = C_p T_m \sigma / L^2$ であるから

$$\sigma^* = \frac{2\alpha d_0}{VR^2} = \frac{2}{(2n+1)(n+2)} \dots\dots\dots (5-20)$$

となる。

半径Rの球の周りの摂動の波長はnの関数 $\lambda_n = 2\pi R/n$ である。ここでデンドライト先端の半径は摂動の波長に等しいという平らな界面モデルに用いた仮定に矛盾しないようn=

6を選択すると図5-7に示すように次式が得られる。

$$R = 0.95\lambda_n \dots\dots\dots (5-21)$$

従って安定性パラメータは次のようになる。

$$\sigma^* = \frac{2\alpha d_0}{VR^2} = 0.0192 \dots\dots\dots (5-22)$$

図5-5に示したHuang-Glicksman⁵⁻⁹⁾の測定値($\sigma^* = 2\alpha d_0 / VR^2 = 0.0195$)はL-MKモデル⁵⁻¹³⁾⁻⁵⁻¹⁵⁾の $\sigma^* = 0.025 \pm 0.007$ とよく一致する。他のモデルともよく一致し、たとえばOldfieldモデル⁵⁻¹²⁾とは2.5%の範囲で一致するが、このモデルはあまりにも簡単に過ぎるようである。

単純な平らな界面モデルとは25%の範囲でHuang-Glicksman⁵⁻⁹⁾の測定値と一致しているが、 $R \approx \lambda_1$ という仮定が合理的であるかどうか厳密に検討する必要がある、実際にHuang-Glicksman⁵⁻⁹⁾の実験値によると $R = 1.2\lambda_1$ と必ずしも合理的と言えないことが証明されている。

球モデルの結果はn=6の場合Huang-Glicksmanの実験値⁵⁻⁹⁾と1.5%の範囲で一致しているが、このデンドライト先端の半径は球の摂動のない時にのみ説明できることが分った。このように平らな界面モデルでの $R = \lambda_1$ 及び球モデルのn=6については今後の物理的説明が必要となってこよう。

Ivantsovモデル⁵⁻⁷⁾に発したデンドライトの定常成長モデルは必ずしも合理的でなく、今後その合理的解析が望まれる点が多い。最近Kesslerら⁵⁻¹⁷⁾⁵⁻¹⁸⁾、Saitoら⁵⁻¹⁹⁾、Ben-sinsonら⁵⁻²⁰⁾、宮田ら⁵⁻²¹⁾は固-液界面エネルギーの異方性を組み入れたミクロ的に分解できるモデルを提案し論議を重ねている。今後の発展が期待されよう。

5.5 合金のデンドライト先端の曲率半径

固-液界面が乱れてセルさらにはデンドライトが成長するが、このデンドライト先端の成長機構はIvantsov⁵⁻⁷⁾の巧妙な解析を発端として多くの研究が続けられてきた。まずデンドライトの軸方向の成長速度Vは過冷度の関数として(5-2)式のように表わされることが分り、限られた範囲で成立することが確められた。さらに、Ivantsov以降の詳細な解析から過冷度とP₀数の間に(5-8)式の関係を得ることができた。(5-8)式からは一つの過冷度に対して一つ

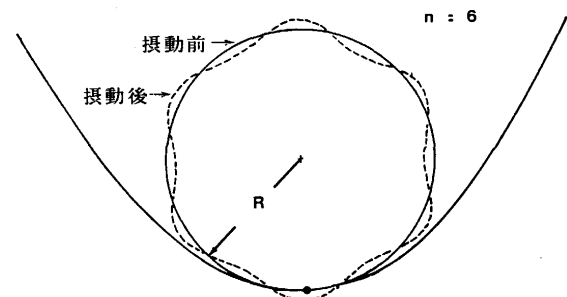


図5-7 n=6の倍音でデンドライト先端の安定性を決める球面モデルの模式図

の P_0 数が決まり、図5-5のような V と R の関係が得られる。

さらに、デンドライトの定常成長が保証されるような安定条件として $VR^2 = \text{一定}$ の必要なことが明らかにされてきた。これらの関係の1例は図5-5に一括して示されているが、Glicksmanら⁵⁻²⁾⁵⁻⁹⁾は純粋なサクシノニトリルを用いる精密な実験を行い、これらの理論的關係を実証している。

KurzとFisher⁵⁻¹⁾⁵⁻²²⁾はこれらの關係をAl-Cu合金に適用してデンドライト先端の曲率半径について2, 3の計算を行った。図5-8は方向性凝固するAl-2%Cuについて計算したもので、針状結晶の総括的な成長曲線は毛管効果(Gibbs-Thomson効果)と拡散効果の和として表される。対数座標で45°の角度の直線で表わされる拡散問題の解は、与えられた過冷度に対して R と V がはっきりと決まるものでなく、単にデンドライト先端の形状とその成長速度の關係を決めるのみである。

R が小さくなると成長速度が増加するが、拡散領域が毛管領域で切られる小さな R の値(R^0)では V は0となる。ここで R^0 は核の臨界半径に等しく $R^0 = 2\sigma / \Delta S_f \cdot \Delta T^{5-1)}$ で求めることができる。

LangerとMüller-Krumbhaar⁵⁻¹³⁾⁵⁻¹⁵⁾は $R = \lambda_i$ という大胆な提案を行っているが、Huang-Glicksman⁽⁵⁻⁹⁾の実験によると $R = 1.2\lambda_i$ であり、全く正当であるとは言えないにしても近似的には合理的と言えそうである。図5-8において $R_s = \lambda_i$ の点は V_{max} の R_e 点よりも R の高い全拡散領域の曲線上にあり、成長曲線への曲率の影響はなく、(5-1)式の ΔT_r は

0となる。これは図5-5に示すサクシノニトリルについての計算及び実験値と定性的には全く同じであることが明らかである。

次にデンドライトの固-液界面の安定性に平らな界面についてのM-S解析を適用してあるので、その解析法をそのまま適用し、方向性凝固するセル及びデンドライト先端の成長に關係する2, 3のパラメータを計算する。

安定性の限界を示す振動の波長 λ_i は(4-45)式から次のようになる。

$$\lambda_i = 2\pi \sqrt{\frac{\Gamma}{\phi}} \dots \dots \dots (4-45)$$

ここで $\phi = mG_c - G_1$ であり、 G_c 以外は既知である。図5-4から

$$G_c = -\frac{V}{D} C_i^* p \dots \dots \dots (5-23)$$

となる。また図5-4から C_i^* は次のようになる。

$$C_i^* = \frac{C_0}{1 - \Omega p} \dots \dots \dots (5-24)$$

ここで p は $p = 1 - k_0$ 、過飽和度 Ω はIvantsovの基本的關係(5-8)式として P_0 数の関数で表わされる。KurzとFisher⁵⁻²²⁾はこの式を解き、次の近似的關係を導いた。

$$\Omega \approx P_0 \dots \dots \dots (5-25)$$

(5-25)式を(5-23)及び(5-24)式に代入し、(5-15)式の關係を用いると G_c が次のようになる。

$$G_c = \frac{C_0}{\frac{R}{2} - \frac{D}{Vp}} \dots \dots \dots (5-26)$$

(4-45)式を用いると最終的に次式が得られる。

$$V = \frac{2D(GR^2 + 4\pi^2\Gamma)}{R^3pG - 2R^2pC_0m + 4\pi^2\Gamma R p} \dots \dots \dots (5-27)$$

この式は過飽和液体中で成長する合金について R, V 及び G の關係を表わす3次式である。この式の完全解により、表5-2の物性値を用いて行ったAl-2%Cuの R, V 及び G の關係を図5-9中に実線で示した。図中の点線はTrivedi⁵⁻²³⁾の詳細な解析によって得られた結果であり、(5-27)式の結果と大きな差のないことが分る。

成長速度の低い領域における

$$V_c = \frac{GD}{\Delta T_0} \dots \dots \dots (5-28)$$

は組成的過冷の基準であり、平らな界面を形成する限界を示すものである。

図5-9の曲線から分るように、与えられた G の値に対し、 R と V の關係は遷移領域の V_{tr} により2領域に分けられることが分る。 V の小さい領域では R は大きくなり(5-27)式は次のように簡略化される。

表5-2 Al-Cu合金の物理的性質

m	-2.6	K (wt%) ⁻¹
k_0	0.14	
D	$3.10 \cdot 10^{-5}$	cm ² s ⁻¹
Γ	$1.10 \cdot 10^{-5}$	Kcm

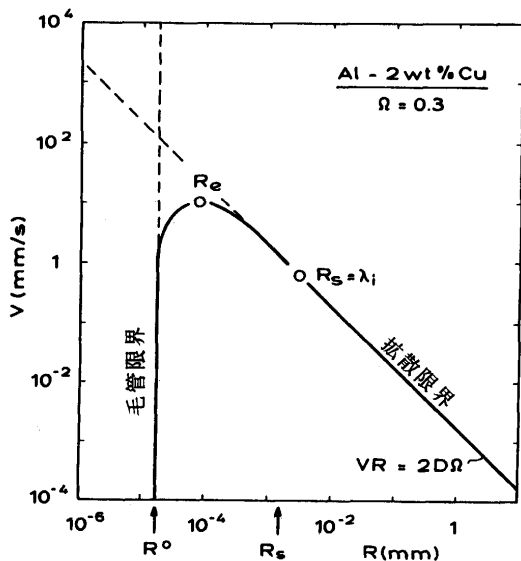


図5-8 $\Omega = \text{一定}$ の条件におけるAl-2%Cu合金のデンドライト先端の挙動

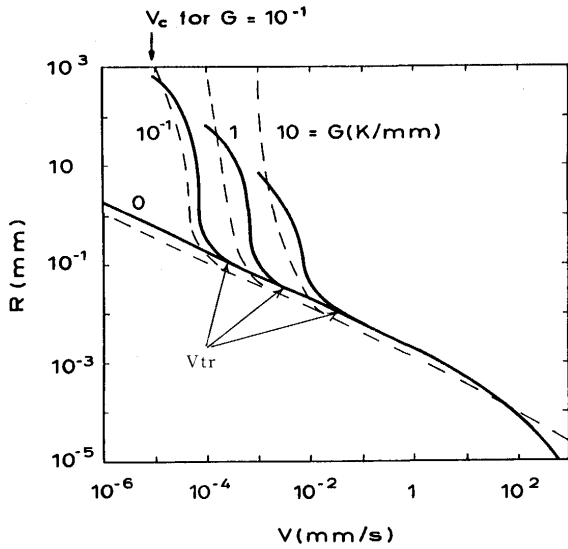


図 5-9 Al-2%Cu合金の種々の温度勾配におけるVの関数としてのRの変化

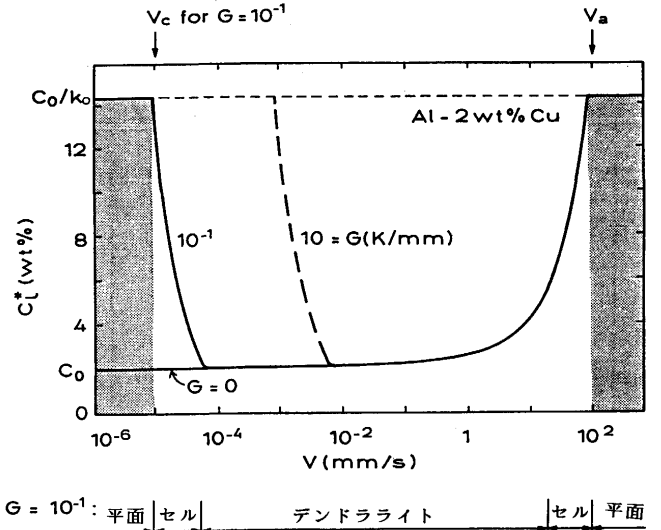


図 5-10 Al-2%Cu合金についての温度勾配及びVの関数としての先端濃度C*と界面形態の変化

$$(V < V_{tr}) \quad V \approx \frac{2DG}{RpG - 2pC_0m} \quad \dots \dots \dots (5-29)$$

$$R = \frac{2D}{Vp} + \frac{2mC_0}{G} \quad \dots \dots \dots (5-30)$$

一方Vの大きい領域ではRは非常に小さくなり、(5-27)式は次のように簡略化される。

$$(V > V_{tr}) \quad V \approx \frac{4D\pi^2\Gamma}{R^2pC_0(-m)} \quad \dots \dots \dots (5-31)$$

ここでC₀における液相線と固相線の温度差ΔT₀はΔT₀ = -mC₀p/k₀なので

$$R = 2\pi \left(\frac{D\Gamma}{Vk_0\Delta T_0} \right)^{1/2} \quad \dots \dots \dots (5-32)$$

また2領域に分ける遷移速度V_{tr}は(5-30)式と(5-32)式から次のようになる。

$$V_{tr} = \frac{GD}{\Delta T_0 k_0} = \frac{V_c}{k_0} \quad \dots \dots \dots (5-33)$$

(5-27)式の完全解から各パラメータ間のいくつかの関係を知らることができる。図5-10⁽⁵⁻²²⁾は、Al-2%Cu合金のデンドライト先端におけるCu濃度C*とVの関係を示している。ここでV_aは絶対安定性に対する限界の成長速度である。組成的過冷の限界近くにある太いセルの先端はそこで排出される溶質が散逸せず、先端の濃度は鋭いデンドライト先端の前方より溶質濃度が高い。成長速度の非常に大きい領域では反応を進めるに必要な過飽和の増加によって界面濃度は増加する。

図5-11⁽⁵⁻¹¹⁾は、Al-2%Cu合金のデンドライト先端の温度T*とV及びGの理論的關係とBurden-Hunt⁽⁵⁻²⁴⁾の実測値を比較したものであり、モデルとの一致の良いことが分る。

5・6 デンドライトの大きさ

金属と合金が凝固した後に残る凝固組織からセル及びデ

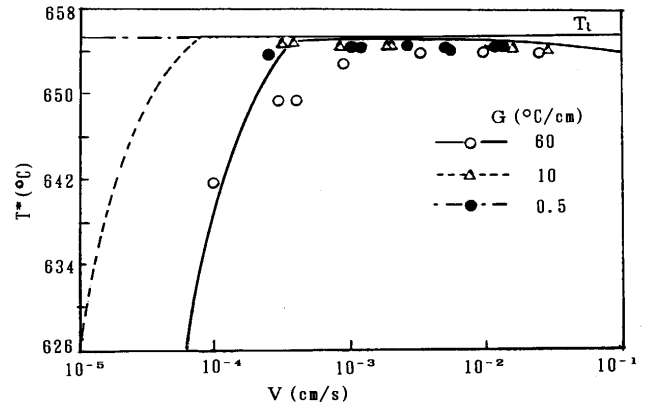


図 5-11 Al-2%Cu合金の先端温度T*のモデルによる計算値とBurden-Huntの測定値との比較

ンドライトの主軸と側枝のそれぞれの間隔を測定することができる。これらの間隔はスペーシングと言い、その大きさが合金の凝固条件によって決まることからスペーシングの大きさによってその凝固条件を推測することができる。またセル及びデンドライトの間には溶質元素の偏析が発生するので、その解消はその後の工程及び材料の機械的性質に大きな影響を与えることにもなる。

5・6・1 セルスペーシング及びデンドライトの1次アームスペーシング

5・6・1・1 理論的解析

もし、摂動によって生じた突起がそのままの間隔でセルあるいはデンドライトの主軸に成長するのであれば、セルスペーシングあるいはデンドライトの1次アームスペーシングは予測あるいは計算できるはずである。しかし、生成した突起から横方向に溶質が排出されるために成長できず消滅する突起もあり、セルあるいはデンドライトの数は摂動の波の数よりも相当少ない。

セルあるいはデンドライトの大きさを決める凝固パラメータは何か？、そしてその機構は？

セルあるいはデンドライトの大きさに影響する凝固パラメータについての関心は古くから高く、多くの合金について実験が行われ、まだ理論的な考え方も2、3提案されている。以下に方向性凝固する場合のセルあるいはデンドライトの大きさについての理論的考え方を紹介しておく。

最初にデンドライトのアームスペーシングを理論的に検討したのはBrownとAdams⁵⁻²⁵⁾である。彼らは板状デンドライトが、図5-12のようにデンドライト樹間に向って厚化して行く過程を解析した。凝固初期における中心(C₀)と固-液界面(C₁)の溶質濃度差が最大となるが、この際の液体領域の幅が1次デンドライトアームスペーシング(λ₁)に等しくなるとした。λ₁は部分凝固時間θ_f、液体の最大過冷度ΔT、温体中の溶質の初期濃度C₀、溶質の拡散係数D、状態図の特性m、k₀の関数としてλ₁はθ_fの平方根に比例する次式を導いた。

$$\lambda_1 = \left[\frac{8D\Delta T\theta_f}{m(1-k_0)C_0} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (5-34)$$

RohtagiとAdamsも似たような次式を導いている。この式ではθ_fの代りにdf_s/dθ (f_sは凝固率、θは時間)を用いているがdf_s/dθ=一定であればこれはθ_fの逆数となる。

$$\lambda_1 = \left[\frac{8D\Delta T \left(\frac{df_s}{d\theta} \right)}{m(1-k_0)C_0} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (5-35)$$

岡本と岸武⁵⁻²⁷⁾は隣接するデンドライト主軸から張り出す2次アームが互いに接触して板状となり、この2次アームによって囲まれた液体が2次アームの厚化によって凝固すると仮定した。凝固初期に固-液界面に接する液体の溶質濃度C₁は近似的に(4-8)式で与えられる。

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

ここでzを2次アーム中心から固-液界面までの距離、tを時間とするとV=dz/dt、z≪D/k₀Vであるから(4-8)式のtでの微分は次のようになる。

$$\frac{dC_1}{dt} = \frac{C_0(1-k_0)V^2}{D} \dots\dots\dots (5-36)$$

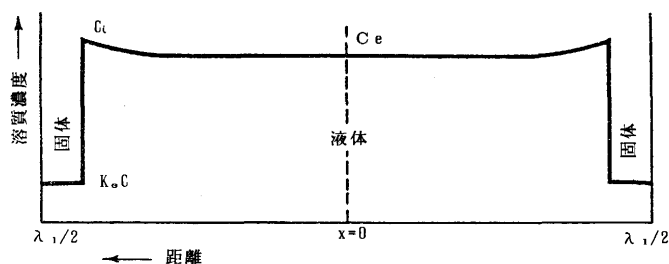


図5-12 デンドライト間の液体の中心に向って厚化する板状デンドライトの距離と溶質濃度の関係

ここで冷却速度をR_cとするとdC₁/dt=R_c/(-m)であるから次式が得られる。

$$V = \left[-\frac{R_c D}{mC_0(1-k_0)} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (5-37)$$

溶質が拡散できる距離は1次アームスペーシングの半分であるから

$$\lambda_1 = \frac{2D}{V} = 2 \left[\frac{mDC_0(k_0-1)}{R_c} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (5-38)$$

のように1次アームスペーシングを決める式を導くことができる。(5-38)式は平らな固-液界面で厚化する場合について導かれた式なので、固-液界面が平面でない実際の条件にはそのまま適用し難いとして成長形態の補正係数εを導入し次式を得た。

$$\lambda_1 = 2\epsilon \left[\frac{mDC_0(k_0-1)}{R_c} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (5-39)$$

(5-39)式はデンドライトの1次アームスペーシングが冷却速度の平方根に逆比例し、溶質濃度の平方根と合金系で決まるmD(k₀-1)の平方根に比例することを示している。図5-13⁵⁻²⁸⁾は測定結果の1例で、Fe-Ni、Fe-Si及びFe-C合金のλ₁とmC₀(k₀-1)/R_cの関係を示したものであり、著者らの主張が裏付けられていることが分る。

以上は1次アームスペーシングλ₁は凝固の際に溶質が界面から拡散できる距離であるとして簡単に解析し、λ₁は凝固時の部分凝固時間の平方根に比例し、あるいは冷却速度の平方根に逆比例すると結論したものである。

一方Hunt⁵⁻²⁹⁾は、整列したセル及びデンドライトの前進速度ならびに温度勾配とデンドライト先端温度の解析結果⁵⁻²⁴⁾⁵⁻³⁰⁾にセル及びデンドライトの1次アームスペーシングを組み込んで解析した。

図5-14(a)に示すような整列した先端の曲率半径がRなるデンドライト(b)について、熱及び物質の移動からデンドライト先端の全過冷度ΔTの式を次のように導いた。

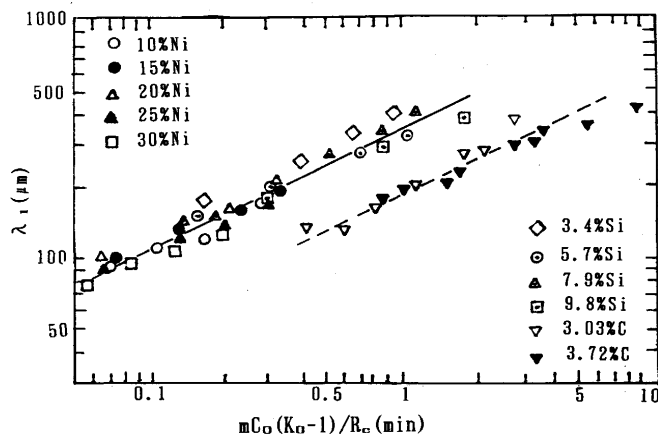


図5-13 Fe-Ni、Fe-SiおよびFe-C合金のλ₁とmC₀(k₀-1)/R_cの関係

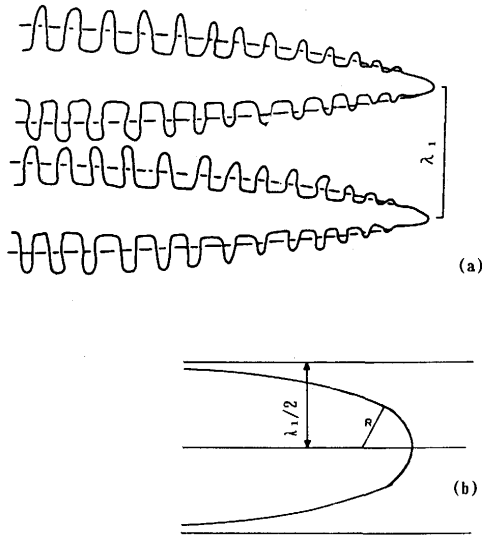


図 5-14 (a)デンドライトの模式図。点線はモデルにおける円滑形状を示す
(b)デンドライト先端の模式図

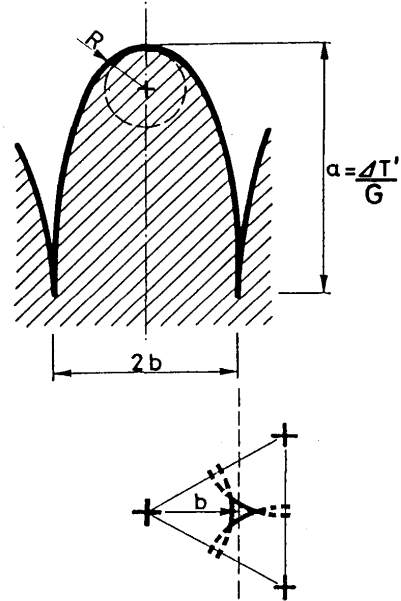


図 5-15 セルあるいはデンドライトの幾何学形状

$$\Delta T = \frac{GD}{V} + \frac{GV(\frac{\lambda_1}{2})^2}{\sqrt{2}D} + \frac{2\Gamma(1-k_0)V}{D} - \frac{2\Gamma\sqrt{2}}{G(\frac{\lambda_1}{2})^2} (m(1-k_0)C_\infty + \frac{GD}{V})$$

$$= \frac{GD}{V} + \frac{GV\lambda_1^2}{4\sqrt{2}D} + \frac{2\Gamma(1-k_0)V}{D} - \frac{8\Gamma\sqrt{2}}{G\lambda_1^2} (m(1-k_0)C_\infty + \frac{k_0GD}{V}) \quad \dots (5-40)$$

この全過冷度には原子の付着速度に起因する過冷却は無視してある。ここで C_∞ は平らな固-液界面で平衡している時の溶質の初期濃度を示す。

ここで最小の過冷度でセル及びデンドライトは最高の成長速度になるという条件⁵⁻²⁴⁾を利用するために、(5-40)式を λ_1 に関して微分し0と置くと次式が得られる。

$$VG^2\lambda_1^4 = -64\Gamma Dm(1-k_0)C_\infty \quad \dots (5-41)$$

ここで図 5-4 を利用して書き換え、整理すると

$$\lambda_1 = 2.83(k_0\Delta T_0 D\Gamma)^{1/4} V^{-1/4} G^{-1/2} \quad \dots (5-42)$$

が得られる。

KurzとFisher⁵⁻²²⁾は、固-液界面の安定性を出発点としたデンドライトの成長条件の中にアームスペーシングを取込んで解析した。デンドライトの全体像(先端+主軸)を便利な楕円体と仮定し、先端の後方にある局所的な凝固領域を図 5-15 のように決めた。

先端温度と非平衡固相線との温度差を $\Delta T'$ とした時先端から $a = \Delta T'/G$ の距離で最終液体が凝固し、楕円は六角形状に配列されると仮定する。図 5-15 から $b = \lambda_1 \sqrt{3}$ となり、先端半径は楕円通径の半分として $R = b^2/a$ と決められる。楕円の幾何学から次の関係が得られる。

$$R = \frac{\lambda_1^2 G}{3\Delta T'} \quad \dots (5-43)$$

$$\lambda_1 = (3\Delta T'R)^{1/2} G^{-1/2} \quad \dots (5-44)$$

温度差 $\Delta T'$ は組成的過冷の安定性に近い低いVと絶対安定性に近い高いVにおいていちじるしく変動する。偏析が少量のデンドライト間共晶を析出する多くの場合、

$\Delta T' = T_1 - T_0 - \Delta T^* \cdot T_1 - T_0 = \Delta T_0$ と $V < V_{tr}$ の場合には、

$$\Delta T' = \frac{\Delta T_0}{P} (1 - \frac{GD}{V\Delta T_0}) \quad \dots (5-45)$$

となる。組成的過冷の限界において $GD/V\Delta T_0$ が1に等しい場合には $\Delta T' = 0$ 及び $\lambda_1 = 0$ となる。

(5-30)式と(5-32)式を(5-44)式のRに代入するとそれぞれ次の式が得られる。

$$V < V_{tr} : \lambda_1 = \left\{ \frac{6\Delta T'}{G_p} \left(\frac{D}{V} - \frac{\Delta T_0 k_0}{G} \right) \right\}^{1/2} \quad \dots (5-46)$$

$$V > V_{tr} : \lambda_1 = 4.3 \Delta T'^{1/2} \left(\frac{D\Gamma}{\Delta T_0 k_0} \right)^{1/4} V^{-1/4} G^{-1/2} \quad \dots (5-47)$$

ここで $\Delta T' = \Delta T_0$ と置くと(5-47)式は

$$\lambda_1 = 4.3 \left(\frac{\Delta T_0 D\Gamma}{k_0} \right)^{1/4} V^{-1/4} G^{-1/2} \quad \dots (5-48)$$

となる。この(5-48)式とHuntの計算式(5-42)式を計算するとG及びVは同じ関数関係にあるが、()内は k_0 が減少するにつれて λ_1 の差は非常に大きくなる事が分る。

図 5-16⁵⁻²²⁾は(5-46)式と(5-48)式を用い、Al-2% Cu合金について計算したV, R, λ_1 と界面構造の関係を示す。V < V_{tr}の範囲ではVの低下と共に先端の半径は増加する一方、 λ_1 は最初急激に増加しそれから減少し始める。こうした λ_1 の最高値の存在はKralinaとVorontsov⁵⁻³¹⁾によっても確認されている。

デンドライト成長の全範囲にわたり、1次アームスペーシング λ_1 は(5-44)式に従い先端の半径Rの平方根として

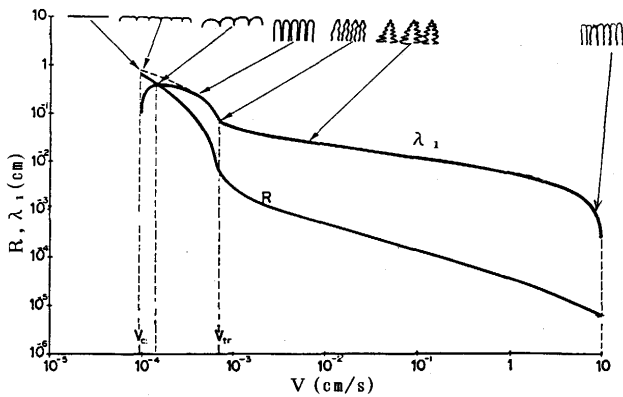


図 5-16 Al-2%Cu合金のG=100K/cmにおけるVとR及びλ₁, 界面形態の関係

減少する。その過程において界面構造も変化し、 $V < V_c$ における平らな界面からセル及びデンドライトに変るが、組織はVの増加とともに絶対安定性の限界近くになってセル組織になるまでデンドライトが細くなる。 $V > V_a$ になるとセル組織は消失し、再び平らな固-液界面となる。

5.6.1.2 実験値との比較

(1)セル成長

KurzとFisherの $V < V_{tr}$ の場合、すなわちセル成長が予想される範囲のλ₁とV及びGの関係は(5-46)式で表わされる。これらのパラメータの関係は一応 $\lambda_1 \propto V^{-m}G^{-n}$ のように予測できるが、実際には複雑な関係となるかも知れない。

測定は古くから行われてきたが⁵⁻³²⁾⁻⁵⁻³⁶⁾それらの結果は図5-17に1例を示すように

$$\lambda_1 \propto V^{-1}G^{-1} \dots \dots \dots (5-49)$$

の傾向にあるようである。これらの測定の中でJesseとGiller⁵⁻³⁶⁾の結果は $\lambda_1 \propto G^{-1}V^{-1/2}$ の関係で表わされるけれど、Vが変数である限りKurzとFisherの提案に反するとは言いきれないようである。

(2)デンドライト成長

表5-3はいろいろな合金のλ₁の最近の測定結果を示した

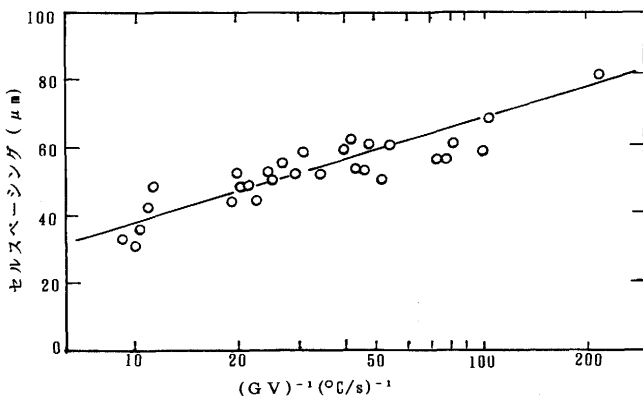


図 5-17 Sn-Pb(0.05~0.5at%)合金のセルスペーシングにおよぼす(GR)⁻¹の影響

ものであり、λ₁がGとV、VあるいはR_cの関数として決められている。

どれが正しいのか、あるいは提案されている理論との整合性はあるのか、といった問題が当然生じてくる。

Trivedi⁵⁻²³⁾はKurzとFisher⁵⁻²²⁾の $V > V_{tr}$ の(5-48)式をいくつかの実験値と比較し、図5-18のようによく実験値を説明できることを確認している。

Hunt⁵⁻²⁹⁾は、その論文の中でYoungとKirkwood⁵⁻⁴²⁾の測定結果を詳細に検討しているが、λ₁が $(GV)^{-1/2}$ あるいは $G^{-1/2}V^{-1/4}$ に比例するかを正確に識別することは出来ないと結論している。

一方、岡本と岸武⁵⁻²⁷⁾、Flemingsら⁵⁻³⁹⁾は $R_c^{-1/2}$ に比例するとしているが、凝固が定常状態で進行すれば $R_c = GV$ は成立するので、この場合は $\lambda_1 \propto (GV)^{-1/2}$ と表わせることになる

表 5-3 1次アームスペーシングの測定値

測定者	合金系	λ₁の式
鈴木, 長岡 ⁵⁻³⁷⁾	25Cr-20Ni鋼, 1Cr-0.25Mo鋼	$\lambda_1 \propto V^{-0.2}G^{-0.4}$
R.Alberny, J.Serra, M.Turpin ⁵⁻³⁸⁾	0.035C-0.3Si鋼	$\lambda_1 \propto V^{-0.26}$
M.C.Flemings, D.R.Barone H.D.Brody ⁵⁻³⁹⁾	25Ni鋼	$\lambda_1 \propto R_c^{-0.5}$
G.R.Kolter, K.W.Casey, G.S.Cole ⁵⁻⁴⁰⁾	Pb-Sb (5~10%)	$\lambda_1 \propto V^{-0.75}G^{-0.45}$
I.Jin ⁵⁻⁴¹⁾	8Ni鋼	$\lambda_1 \propto V^{-0.20}$
K.P.Young, D.H.Kirkwood ⁵⁻⁴²⁾	Al-Cu (2.2~10.1%)	$\lambda_1 \propto V^{-0.43}G^{-0.44}$
岡本, 岸武 ⁵⁻²⁷⁾	Al-Ag, Al-Cu, Al-Ni, Al-Si, Al-Sn	$\lambda_1 \propto R_c^{-0.5}$
H.Jacobi, K.Schwerdtfeger ⁵⁻⁴³⁾	0.6~1.5C, 1.1~1.4Mn鋼	$\lambda_1 \propto V^{-0.26}G^{-0.72}$
M.A.Taha ⁵⁻⁴⁴⁾	Al-5.7%Cu	$\lambda_1 \propto V^{-0.36}$
C.M.Klaren, J.D.Verhoeven, R.Trivedi ⁵⁻⁴⁵⁾	Pb-Sn (10~50%) Pb-8%Au	$\lambda_1 \propto V^{-0.45}G^{-0.33}$ $\lambda_1 \propto V^{-0.44}$

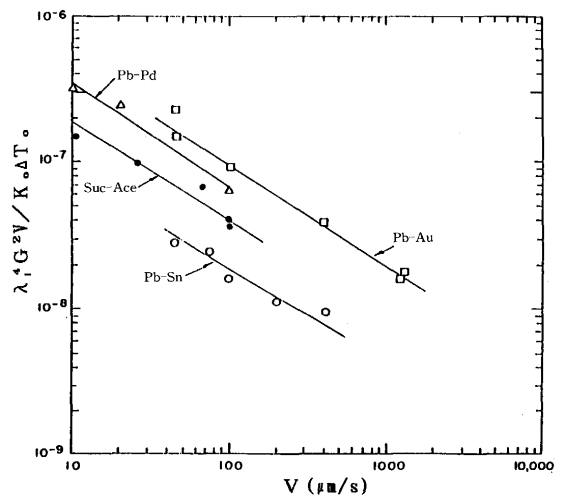


図 5-18 Pb-Sn, Pb-Au, Pb-Pd及びサクシノニトリル-アセトン系におけるVとλ₁²GV/k₀ΔT₀の関係。金属系についてはG=359K/cm, サクシノニトリル-アセトン系についてはG=67K/cm

う。

以上のような検討から、現在では $G^{-1/2}V^{-1/4}$ が関数となるだろうことはKurzとFisher, Huntの解析から納得し易いように見えるが、今後正確な実験的研究によってそれらの是非を確かめる必要があるだろう。

5・6・2 デンドライトの2次アームスペーシング

5・6・2・1 理論的解析

デンドライトの2次アームは回転放物体の先端附近から形成されるが、2次アームはまず放物体の表面でのサイン状摂動から始まる。平らな固-液界面の場合と同じように摂動は成長してセル状になり、時々隣りの結晶を消滅させながらデンドライトの主軸に直角な2次アームが形成されてくる。これらの2次アームは、時として3次あるいは4次の高次のアームを形成する一方、互いに消滅させながら1次アームスペーシングの半分の位置まで成長を続けてゆく。

2次アームの大きさ及び数が変化する過程を注意深く観察すると、恒温状態でも時間の経過とともに小さな2次アームが消滅して大きな2次アームが肥大し、図5-19のように2次アームスペーシングが次第に増加してゆくことが明らかになる。この過程を粒子のオストワルドライプニングと類似している。このオストワルドライプニングの駆動力は、異なる界面エネルギーをもった曲率の異なる2次アームの化学ポテンシャルである。

2次アームの恒温粗大化については図5-20のように3種類のモデルが提案されている。

モデルIはKattamisら⁵⁻⁴⁶⁾によって提案されたもので、径の小さなアームは溶解してアームスペーシングが増加するというものである。

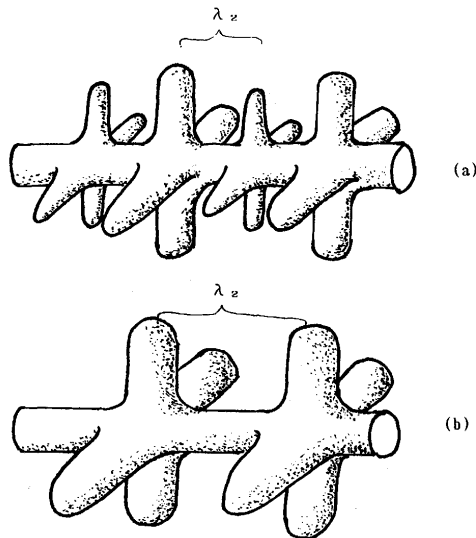


図5-19 2次デンドライトアームの粗大化の模式図。(a)の2次デンドライトアームはライブニングによって(b)のように粗大化する

モデルIIは、Chernov⁵⁻⁴⁷⁾, Klia⁵⁻⁴⁸⁾, Kattamisら⁵⁻⁴⁶⁾によって提案されたもので、根元の細いアームの根元が溶解し固体の部分が遊離してアームスペーシングが拡大するというものである。

モデルIIIは、Kahlweit⁵⁻⁴⁹⁾によって提案されたもので、アームの先端から溶出が進み、そのアームが消失するというものである。

ここではKattamisら⁵⁻⁴⁶⁾のモデルIの機構を紹介する。一方向に凝固が進んでいる液体中に太いアーム(半径a)と細いアーム(半径r₀)が図5-21のように並んでいる時に、オストワルドライプニングによって細いアームが再溶融する時間は次のように求められる。

恒温の液体中にある2本のアームは固-液界面で速やかに局部平衡が達成され、2本のアームの表面に沿って液体に濃度差が生ずる。固-液界面の平衡濃度は局所的な曲率に依存し、半径r₀の円柱表面の液相線温度T_lの降下は

$$m(C_l^\infty - C_l^r) = \Delta T_r = \frac{\sigma T_l}{r \rho_s L} \dots \dots \dots (5-50)$$

となる。ここでρ_sは固体の密度、C_l[∞]は平らな界面と平衡する液体の溶質濃度、C_l^rは半径rのアームと平衡する液体の溶質濃度を示す。同様に半径aの円柱表面の液相線温度降下は次のように書ける。

$$m(C_l^\infty - C_l^a) = \Delta T_a = \frac{\sigma T_l}{a \rho_s L} \dots \dots \dots (5-51)$$

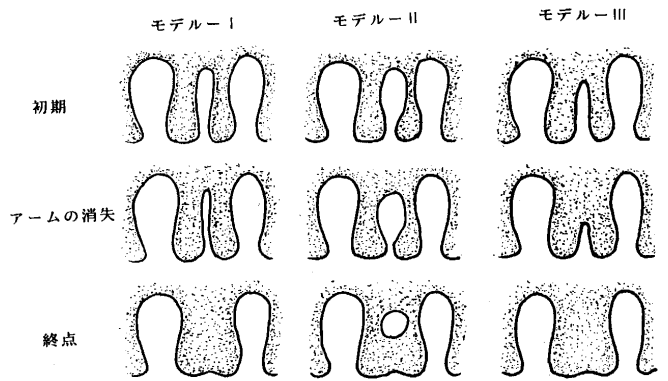


図5-20 2次デンドライトアームの粗大化モデル

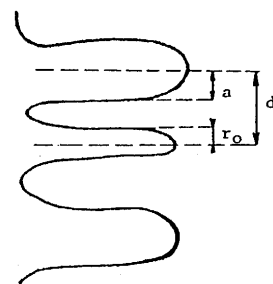


図5-21 2次デンドライトアームの恒温粗大化モデルIの初期

ここで C_1^a は半径 a のアームと平衡する液体の溶質濃度を示す。これらの関係から、細いアームと平衡する液体中の溶質濃度は大きなアームと平衡する液体中の濃度より小さいので、溶質は小さいアームに向かって拡散し、溶媒は大きいアームに向かって拡散する。簡単のために、アーム間の濃度勾配は一定であると仮定する。また $a \gg r_0$ より非常に大きく $da/dt \gg dr_0/dt$ に比して無視できるとするとアームの間には次の2つの溶質流束 J が生ずる。

$$J = \rho_l D \frac{(C_1^a - C_1^r)}{d} \dots\dots\dots (5-52)$$

$$J = -\rho_l C_1^r (1 - k_0) \frac{dr}{dt} \dots\dots\dots (5-53)$$

ここで ρ_l は液体の密度を示す。(5-50), (5-51), (5-52) 及び (5-53) の各式を結合すると次式が得られる。

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{\sigma D T_1}{m \rho_s L C_1^r (1 - k_0) d} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{a} \right) \dots\dots\dots (5-54)$$

液体中の溶質濃度が小さい場合には、 $C_1^r \approx C_1^\infty \approx C_1$ と考えられるが、ここで C_1 はデンドライトアーム間における液体の溶質濃度を示す。アーム粗大化の出発点 ($r=r_0$, $t=0$) から細いアームが消失する時間 t_c まで積分すると、

$$t_c = -\frac{\rho_s L C_1 (1 - k_0) m d}{\sigma D T_1} \left[a^2 \ln \left(1 - \frac{r_0}{a} \right) + a r_0 \right] \dots\dots (5-55)$$

が得られる。 $a \gg d$ 及び $r_0 \gg d$ であるから、 t_c を部分凝固時間 θ_f , d を2次アームスペーシング λ_2 に書き換えると次のようになる。

$$t_c \approx -\frac{\rho_s L C_1 (1 - k_0) m \lambda_2^3}{\sigma D T_1} \lambda_2 \propto \left(\frac{\sigma D T_1 \theta_f}{m L C_1 (k_0 - 1)} \right)^{1/3} \dots\dots\dots (5-56)$$

Kattamisら⁵⁻⁴⁶⁾はモデルIIについても類似の解析を行い、(5-56)式と同じ関係を導いている。

(5-56)式から分ることは、
(1) 2次アームスペーシング λ_2 は部分凝固時間 θ_f の1/3乗に比例する。

(2) 合金の溶質濃度が大きいか平衡分配係数 k_0 が小さいほど λ_2 は小さくなる。

多くの研究者が λ_2 と凝固条件の関係を測定しているが、その中には冷却速度 R_c との関係で検討しているものが極めて多い。(5-56)式にそのまま導入することはできないにしても R_c は θ_f の逆数とも言えるパラメータであることから $\lambda_2 \propto (1/R_c)^{1/3}$ として解析することは合理的な方法と言えよう。また合金系について λ_2 と θ_f と R_c との関係が求められてあれば、大きな鑄塊の λ_2 を測定することで逆に冷却速度を求めることができる。この方法は実際に冷却速度の測定が困難な場合によく利用されている。

以上、デンドライトの2次アームスペーシングの粗大化によく用いられている機構について説明したものであるが、この複雑な機構についての理論的検討⁵⁻⁵⁰⁾⁻⁵⁻⁵²⁾も続けられており、新しい展開も期待される所である。

5.6.2.2 実験値との比較

デンドライトの2次アームスペーシングの測定は多く行われており、枚挙にいとまがない程数多く報告されている。ここではその中からいくつかの例を紹介する。

Kattamisら⁵⁻⁴⁶⁾は恒温に保持された固-液共存域でデンドライトが凝固する時の2次アームスペーシングの粗大化機構を提案しているが、図5-22はいろいろな条件での2次アームスペーシングの粗大化実験の結果を示したものである。図5-22の結果から次のようなことが言えよう。

- (1) 固-液共存領域で恒温保持されると2次アームは急速に粗大化する。
- (2) ほぼ同じ凝固速度で凝固すれば凝固の間に恒温保持と同じようにデンドライトの粗大化が起る。
- (3) 最終の λ_2 は、恒温保持実験あるいは中断された凝固実験における最終のアームスペーシングとなる粗大化時間で決まる。

図5-23は、Al-Cu (2.8-8.4%) 合金の λ_2 と R_c との関係におよぼすCu濃度の影響を測定した岡本ら⁵⁻²⁷⁾の結果である。 λ_2 はCu濃度の増加とともに減少しており(5-56)式の結論が証明されている。

図5-24は、大きさの異なる1Cr-0.25Mo鋼の鋼塊における λ_2 と平均冷却速度 R_c との関係を示す鈴木と長岡⁵⁻³⁷⁾の研究結果を示す。 $\lambda_2 = 610 R_c^{-0.36}$ からも分るように $\lambda_2 \propto (1/R_c)^{1/3}$ というKattamisらのモデルを大変よく満足していることが分る。また大きさの異なる3種類の鋼塊のデータを同一の実験式で記述できることから、鋼塊の大きさに関係なく λ_2 を測定することによってその位置の平均冷却速度を定量的に知ることができていることを示している。

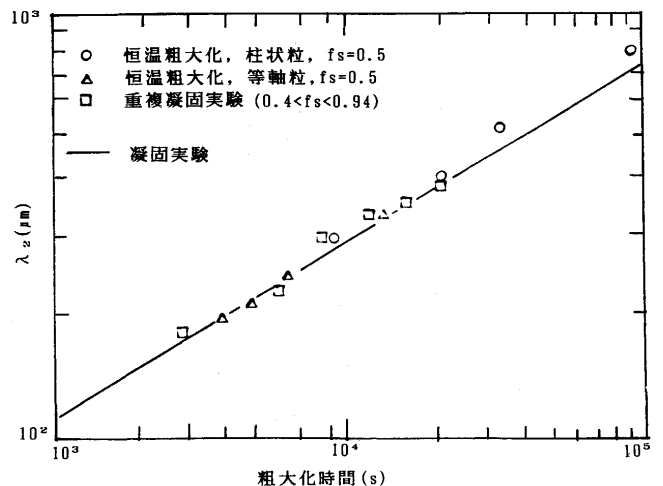


図5-22 Al-4.5%Cu合金の柱状晶と等軸晶についての粗大化時間と λ_2 の関係

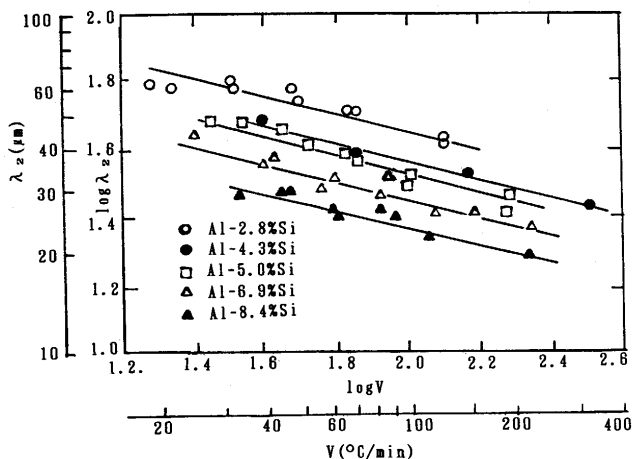


図 5-23 Al-Si合金の溶質濃度の関数としての λ_2 の変化

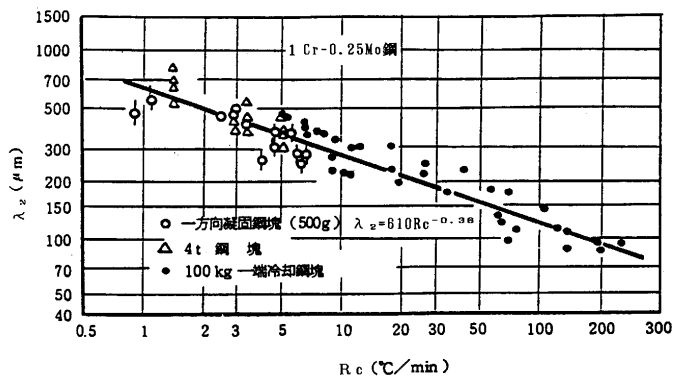


図 5-24 いろいろな鋼における λ_2 におよぼす平均冷却速度の影響

ここに示したわずかな例の他に多くの種類の合金について極めて多数の測定結果が報告されている⁵⁻⁵³)。それらの報告を通覧してみると、 θ_f 及び $(1/R_c)$ の指数は提案されているモデルの指数 $1/3$ に極めて近く $0.3 \sim 0.5$ の範囲に含まれていることが分る。こうしたことから、提案されているモデルの正当性は証明されているとも言える反面、指数にばらつきが見られる。このばらつきの主な原因は次のように考えられる。

- (1) 測定された鑄塊の凝固温度範囲が同じでなかった。
- (2) λ_2 の測定値に多くの誤差が含まれている。

従って、測定の精度さえ向上すれば指数は $1/3$ に収斂して行くものと期待される。

記 号

(第5章)

- C_1 ; 界面に接する液体中の溶質濃度
- C_0 ; 溶液の初期濃度
- C_∞ ; 平らな界面で平衡している時の溶質の初期濃度
- C_1^* ; 界面に接する液体の界面濃度

- C_1^∞ ; 平らな界面と平衡する液体の濃度
- C_1^r ; 半径 r のデンドライトアームと平衡する液体の濃度
- C_1^a ; 半径 a のデンドライトアームと平衡する液体の濃度
- C_p ; 熱容量
- D ; 拡散係数
- E_1 ; 指数積分関数
- G ; 温度勾配
- G_c ; 界面の濃度勾配
- $G_{1,t}$; デンドライト先端に直角な方向の温度勾配
- $C_{1,s}$; 球モデルでのデンドライト先端に直角な方向の温度勾配
- J ; 質量流束
- k_0 ; 平衡分配係数
- K_L ; 液体の熱伝導度
- K_S ; 固体の熱伝導度
- L ; 溶融潜熱
- P_e ; ペクレ数
- R ; デンドライト先端の曲率半径
- R_c ; 冷却速度
- T^* ; デンドライト先端の温度
- T_m ; 融点
- T_∞ ; 界面から遠く離れた液体の温度
- T_1 ; 液相線温度
- T_s ; 固相線温度
- T_e ; 共晶点温度
- U_i ; 液体と固体の温度場
- V ; 界面の成長速度
- V_a ; 絶体安定性に対する限界の成長速度
- V_c ; 組成的過冷に対する限界の成長速度
- a ; デンドライトの2次アームの半径
- a_i ; 熱拡散係数
- d ; デンドライトの2次アームの間隔
- d_0 ; 毛管の長さ $d = T_m \sigma C_p / L^2$
- f_s ; 固相率
- m ; 液相線の勾配
- n ; 数
- p ; $1 - k_0$
- q ; 熱流束
- r ; デンドライトの2次アームの半径
- t_c ; デンドライトの2次アームが消失する時間
- w ; デンドライトの大きさを記述する特性長さ
- z ; 座標
- ΔC ; デンドライト先端の濃度変化
- ΔC^* ; ΔC の平衡濃度差
- ΔS_f ; 溶融エントロピー
- ΔT ; 全過冷却

- ΔT_0 ; C_0 に対する $T_L - T_s$
 $\Delta T'$; 先端温度と非平衡固相線温度の差
 ΔT_t ; 熱流差による過冷却
 ΔT_c ; 濃度差による過冷却
 ΔT_r ; デンドライト先端の曲率に起因する過冷却
 ΔT^* ; デンドライト先端の過冷却
 α ; 熱伝導度
 α, β ; 直交放物線座標
 Γ ; Gibbs-Thomson係数
 ε ; 摂動の振幅
 θ ; 時間
 θ_f ; 部分凝固時間
 $\Delta\theta$; 無次元過冷度 $\Delta\theta = \Delta T C_p / L$
 $\Delta\theta_c$; 毛管効果の影響を反映した過冷度
 λ_i ; 界面の不安定性の最小波長
 λ_1 ; デンドライトの1次アームスペーシング
 λ_2 ; デンドライトの2次アームスペーシング
 ρ_s ; 固体の密度
 ρ_l ; 液体の密度
 ϕ ; 温度勾配の差
 Ω ; 無次元過冷却, 過飽和度

文 献

(第5章)

- 1) Kurz and Fisher ; Fundamentals of Solidification, (1989), [Trans Tech Publication]
- 2) M.E.Glicksman, R.J.Schaefer and J.D.Ayers ; Metall. Trans. A, **7** (1976), p.1747
- 3) R.Trivedi ; Acta Metall., **18** (1970), p.287
- 4) M.E.Glicksman and R.J.Schaefer ; Cryst. Growth, **2** (1968), p.239
- 5) G.E.Nash and M.E.Glicksman ; Acta Metall., **22** (1974), p.1283
- 6) A.Papapetrou ; Zeitschrift für Kristallographie, **92** (1935), p. 89
- 7) G.P.Ivantsov ; Dokl. Akad. Nauk USSR, **58** (1947), p.567
- 8) D.F.Temkin ; Dokl. Akad. Nauk USSR, **132** (1960), p.1307
- 9) S.-C Huang and M.E.Glicksman ; Acta Metall., **29** (1981), p. 701
- 10) W.W.Mullins and R.F.Sekerka ; J. Appl. Phys., **35** (1964), p. 444
- 11) R.Trivedi and W.A.Tiller ; Acta Metall., **26** (1979), p.67
- 12) W.Oldfield ; Mater. Sci. Engng., **11** (1973), p.211
- 13) J.S.Langer and H.Müller-Krumbhaar ; Acta Metall., **26** (1978), p.1681
- 14) J.S.Langer and H.Müller-Krumbhaar ; Acta Metall., **26** (1978), p.1689
- 15) J.S.Langer and H.Müller-Krumbhaar, Acta Metall., **26** (1978), p.1697
- 16) R.D.Doherty, B. Cantor and S.Fairs ; Metall. Trans. A, **9** (1978), p.621
- 17) D.Kessler and H.Levine ; Phys. Rev. A, **33** (1986), p.2621, 2634
- 18) D.Kessler, J.Koplik and H.Levine ; Phys. Rev.A, **33** (1986), p.3352, 7867
- 19) Y.Saito, G.Goldbeck-Wood and H.Müller-Krumbhaar ; Phys. Rev. Letters, **58** (1987), p.1541
- 20) D.Bensimon, P.Pelce and B.I.Shraiman ; J.Physique, **48** (1987), p.2081
- 21) Y.Miyata, M.E.Glicksman and S.H.Tirmizi ; J.Cryst. Growth, **110** (1991), p.683
- 22) W. Kurz and D.J.Fisher ; Acta Metall., **29** (1981), p.11
- 23) R.Trivedi ; J.Cryst. Growth, **49** (1980), p.219
- 24) M.H.Burden and J.D.Hunt ; J.Cryst.Growth, **22** (1974), p.109
- 25) P.E.Brown and C.M.Adams Jr. ; Trans. AFS, **69** (1961), p.879
- 26) P.K.Rohtagi and C.M.Adams Jr. ; Trans.Met. Soc.AIME, **239** (1967), p.1729, 1737
- 27) 岡本 平, 岸武勝彦 ; J.Cryst. Growth, **29** (1975), p.137
- 28) 岡本 平, 岸武勝彦 ; 鉄と鋼, **63** (1977), p.425
- 29) J.D.Hunt ; Solidification and Casting of Metals, p.1, [Metals Society, London, 1979]
- 30) M.H.Burden and J.D.Hunt ; J.Cryst. Growth, **22** (1974), p.99
- 31) A.A.Kralina and V.B.Vorontsov ; Physics Metals Metallogr., **46** (1978), p.7s
- 32) T.S.Plaskett and W.C.Winegard ; Can.J.Phys., **38** (1960), p. 1077
- 33) W.A.Tiller and J.W.Rutter ; Canad.J.Phys., **34** (1956), p.96
- 34) C.M.Adams ; J.Inst. Met., **93** (1964/5), p.132
- 35) J.O.Coulthard and R. Elliott ; J.Inst. Met., **95** (1967), p.21
- 36) R.E.Jesse and H.F.J.I.Giller ; J.Cryst. Growth, **7** (1970), p.348
- 37) 鈴木 章, 長岡 豊 ; 日本金属学会誌, **33** (1969), p.658
- 38) R.Alberny, J.Serra and M.Turpin ; Trans.Metall. Soc. AIME, **245** (1969), p.55
- 39) M.C.Flemings, D.R.Poirier, R.V.Barone and H. D. Brody ; JISI, **208** (1970), p.371
- 40) G.R.Kolter, K.W.Casey and G.S.Cole ; Metall. Trans., **3** (1972), p.723
- 41) I.Jin ; Ph.D.Thesis, McMaster University, Hamilton, Ontario, (1973)
- 42) K.P.Young and D.H.Kirkwood ; Metall. Trans. A, **6** (1975), p.197
- 43) H.Jacobi and K.Schwerdtfeger ; Metall. Trans. A, **7** (1976), p.811
- 44) M.A.Taha ; Met. Sci., **13** (1979), p.9
- 45) C.M.Klaren, J.D.Verhoeven and R.Trivedi ; Metall. Trans. A, **11** (1980), p.1853
- 46) T.Z.Kattamis, J.C.Coughlin and M.C.Flemings ; Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), p.1504
- 47) A.A.Chernov ; Kristallografiya, **1** (1956), p.583
- 48) M.O.Klia ; Kristallografiya, **1** (1956), p.577
- 49) M.Kahlweit ; Scripta Met., **2** (1968), p.251
- 50) U.Feurer and R.Wunderin ; Einfluss der Zusammensetzung und der Erstarrungsbedingungen auf die Dendritenmorphologie binärer Al-Legierungen, (1977), [Fachbericht der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde, Oberursel FRG]
- 51) P.W.Voorhees and M.E.Glicksman ; Metall. Trans. A, **15** (1984), p.1081
- 52) W.Kurz and M.Rappaz ; in Solidification des Alliages, [Ecole d'été Carry-le-Rouet, 1985, les Editions de Physique, France], (1988), p.191
- 53) 鉄鋼便覧 I 基礎 (日本鉄鋼協会編), (1981), p.193

(知っておきたい金属凝固の基礎 (IV) は「鉄と鋼」Vol. 80, No. 7 に掲載します。)