

合金の凝固組織形成論の現状

工藤 昌行*

Current Researches on the Formation of Solidification Microstructure in Alloys

Masayuki KUDOHI

Synopsis : Researches on the theories of microstructure formation in the solidification of alloys are reviewed. Firstly, critical solidification rates from stable to unstable and from unstable to absolutely stable interface according to the perturbation theory are quantitatively expressed. It shows that the microstructure changes from planar interface to cell structure and changes again planar interface. Furthermore, the formation of each microstructure such as planar interface, cell, dendrite and band structure is explained by the phase selection theory. Next, equations on primary dendrite arm spacing, which have been suggested till now, show almost similar form. Finally, transition from columnar dendrite to equiaxed dendrite regions in an ingot is expressed as a function of temperature gradient, which is deduced from the interaction of supercooling and nucleation in front of the columnar dendrite.

Key words : perturbation theory; planar interface; cell; dendrite; band structure; primary dendrite arm; secondary dendrite arm; columnar/equiaxed transition.

1. 緒言

青銅器が使われ始めたのは、エジプト第12王朝 (B.C1991~1778) あるいは第18王朝 (B.C1570~1345) であることから、青銅器の鑄造技術は約3500~4000年にもおよぶ歴史を有している。もちろん青銅がよく使われたのは、鑄造性が良く凝固欠陥の少ない鑄物による。しかしポロシティやザク巢の発生は、凝固組織形成に密接に関係することから、鑄造技術者は経験的に適切な冷却速度制御を行っていたと推定できる。凝固組織の代表的組織であるデンドライト形態を初めて明瞭に示したのは、1868年にTscher-noffが描いた絵である²⁾。そこには現在の面心立方あるいは体心立方の原子構造を有する金属が凝固するときの単一デンドライト形態が、一次、二次、三次の枝まで描かれている。しかし凝固組織の基本形態は平滑面組織、セル組織、デンドライト組織であると一般的に認識され始めたのは、組成的過冷却理論が提示された1950年代半ば以降であり、さらに結晶粒あるいはデンドライト形態の組織形成のシミュレーションが開始されたのは1980年代後半と言える。

凝固組織の形成は、溶質の種類は濃度に由来する核生成、溶質拡散、表面張力などの因子と、凝固速度、温度勾配、凝固時間、溶湯流動などの操業条件に起因する因子で決定される。材料が決まると前者は本質的な因子、後者は非本質的な因子に区分できる。組織形態の大きさや形、分布等を変化させるためには、一般的には操業条件で制御し、以下のような多くの利点を得ることができる。

- 1) 固相変態を伴わない材料は、凝固組織を微細化することで結晶粒を微細化できる。
- 2) 凝固組織を粗くするか、単一成長方位の組織集団とすることで単結晶化できる。
- 3) 凝固組織を微細化するとミクロ偏析は小さくなり、溶質の均質化を促進できる。
- 4) 凝固組織を微細化することでマクロ偏析を軽減できる。
- 5) 凝固組織を微細化することで、凝固過程で形成するポロシティ、ザク巢、非金属介在物を微細分散できる。
- 6) 凝固組織の等方性、異方性を材質向上あるいは加工に利用できる。

このように凝固組織の制御は、鑄造材の性質を決めるだけでなく、加工材のその後の処理過程にも大きな影響を与える。

一般に組織といえば結晶粒組織を示し、凝固組織はそれに対して下部組織と呼ばれていたこともあったが、いまは凝固ミクロ組織と呼ばれているようである。凝固後の固相変態が無い場合は凝固組織がそのまま結晶組織になるケースと、固相変態による新たな核生成のために凝固組織と結晶組織とが無関係になる2つのケースがある。前者は非鉄材料に多く、後者は鉄鋼材料に見られる。しかし後者のケースでも、固相変態における核生成が結晶粒界を基として生じる場合は、凝固組織は間接的に結晶粒大きさと関係する。

これまでの凝固組織制御の目的は、結晶粒の大きさ・形態の制御、ミクロ・マクロ偏析を軽減するための制御、凝

固欠陥の軽減が主であった。しかし品質を上げつつ、コストを下げなければならない現状では、凝固組織を制御し後工程をいかに少なくするかという、組織をも含めての凝固設計が重要な課題となる。

本稿は、始めに固液界面の安定/不安定条件による、平滑面/セル組織への遷移条件、次いでセル組織、デンドライト組織、バンド組織の形成条件を示す。さらに通常の凝固条件ではデンドライト組織が形成されることから、デンドライトの一次枝、二次枝間隔および柱状晶から等軸晶への遷移について解説する。

2. 凝固組織

2.1 固液界面の安定/不安定

凝固組織は、Fig. 1のように平滑（面）組織，セル組織，デンドライト組織がある³⁾。これらの組織は、温度勾配と凝固速度（ここでの凝固速度は、平滑面凝固では固液界面の移動速度であり、セルおよびデンドライト凝固ではその先端の成長速度を意味する）の変化で平滑面組織，セル組織，デンドライト組織へと変化する。

固液界面が平滑面である界面前方に組成的な過冷却領域が形成し、それが界面を不安定にすることを示したのは Rutterら⁴⁾である。Fig. 2は模式的な二元平衡状態図 (a) と、固液界面の液相側における溶質濃度分布 (b) とそれに対応する平衡温度分布および実際の温度分布 (c) である。初期組成 C_0 の試料が凝固するとき、固液界面における液相濃度は C_0/k_0 ($k_0 < 1$) であり、界面から遠く離れた液相側は C_0 の溶質濃度となる。したがって濃度分布と平衡する液相線温度は (c) のように、固液界面で低く、沖合で高い温度分布を描くことになる。このとき破線で示す実際の温度勾配 (G) が平衡凝固温度勾配 ($m_L G_c$) を下回る場合、固液界面の液相側の溶質濃化に由来した過冷却が生じ、固液界面は不安定となって平滑面の形態が変化する。すなわち平滑面が不安定となり、セル組織へ遷移する条件は以下のように示される。

$$G_L < m_L G_c \dots \dots \dots (1)$$

ここで

$$G_c = (V C_0 / D_L) \{ (k_0 - 1) / k_0 \} = V \Delta T_0 / (m_L D_L) \dots \dots \dots (1-1)$$

$$\Delta T_0 = m_L C_0 \{ (k_0 - 1) / k_0 \} \dots \dots \dots (1-2)$$

である。したがって安定/不安定界面の臨界速度 V_c は、次式で表される。

$$V_c = D_L G_L / \Delta T_0 \dots \dots \dots (1-3)$$

V_c が (1-3) 式の右辺の値を上回るとセル組織へ遷移する。しかし組成的過冷却理論は、固液界面が平滑であることを

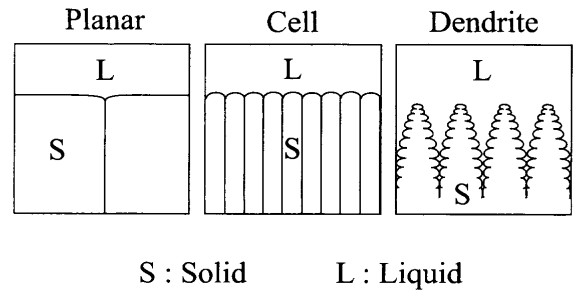


Fig. 1. Schematic drawing of solidification microstructure.

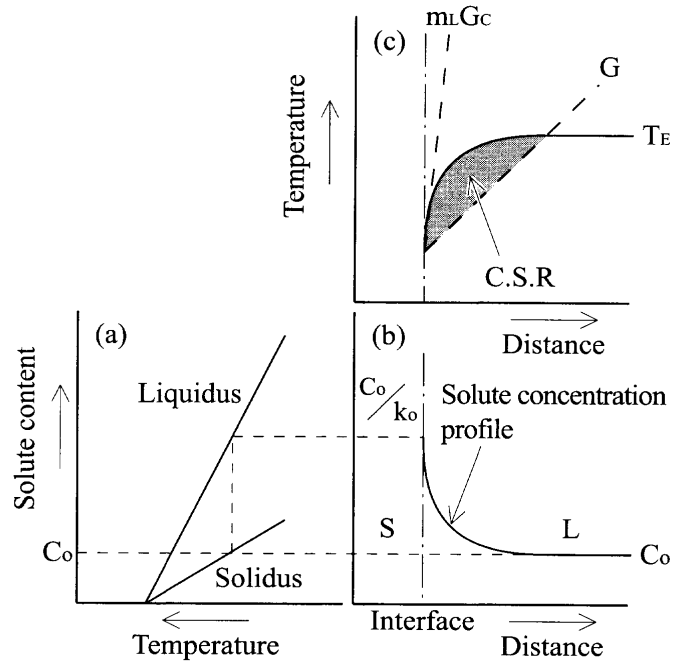


Fig. 2. Schematic illustration for the formation of constitutional supercooled region. C.S.R: constitutional supercooled region.

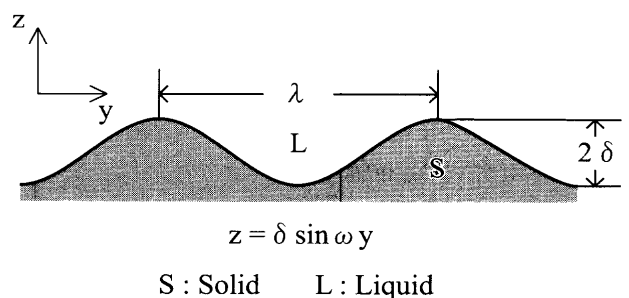


Fig. 3. Perturbation interface.

前提として解析しているため、固液界面の曲率，固相側の温度勾配等が考慮されておらず、また界面が不安定となったときのその大きさを示すことができないなどの定量性に欠けていた。

その後 Mullins と Sekerka⁵⁾ は、Fig. 3 に示すように平滑界面に $z = \delta \sin \omega y$ なる界面摂動を考え、液相側の溶質濃度場にさらに固液両相の温度場を加えて界面の不安定性を解析した。これについては多くの解説⁶⁻⁸⁾があるのでここでは

詳細な解析手順を示さないが、固相液相の温度勾配を同じとして平滑界面が不安定となる条件⁵⁾は

$$-G_L + m_L G_C + \{(K_S - K_L)/(K_S + K_L)\}G - \{L/(K_S + K_L)\}V > 0 \quad (2)$$

となり、界面に摂動を与えたときの安定/不安定の臨界凝固速度 V_C は次式で表される。

$$V_C = \{2K_L/(K_S + K_L)\}G / \{(\Delta T/D_L) - \{L/(K_S + K_L)\}\} \quad (2-1)$$

ただし

$$G = (K_S G_S + K_L G_L) / (K_S + K_L) \quad (2-2)$$

である。(2)式の第3項で $K_S = K_L$, 第4項がゼロに近いとき、(1)式と同じになる。このときの固液界面の安定/不安定の遷移条件を Kurz⁸⁾の解析結果で示すと Fig. 4 に表される。振動数 ω が無限大からゼロに近づくまでの間に、振幅 δ と振幅時間変化 δ_c との比が、負から正となる λ_c と正から負になる λ_a の2つの値が生じている。すなわちここでは、 λ_c から λ_a の間で固液界面が不安定となってセルあるいはデンドライト組織となり、 λ_c より小、 λ_a より大で安定となり平滑界面となることを意味している。上記 (2-1) 式は λ_c の条件に対応する。

一方、 λ_a は、原子が特性距離 (D_L/V) を拡散するのに必要な時間より小さくなる条件で生じる。すなわちペクレ数が大きくなると再びセルから平滑面組織へ遷移する。この絶対安定条件での遷移凝固速度は次式で表される⁸⁾。

$$V_a = \Delta T D_L / (k \Gamma) \quad (3)$$

ここで k , ΔT は、以下の式で示される凝固速度の大きい条件での分配係数と凝固区間である。

$$k = \{k_o + (\delta/D_L)V\} / \{1 + (\delta/D_L)V\}^9 \quad (4)$$

$$\Delta T = m C_o \{(k-1)/k\} \quad (5)$$

$$m = m_L [1 + \{k_o - k[1 - \ln(k/k_o)]\} / (1 - k_o)]^{10} \quad (6)$$

2.2 各凝固組織の遷移条件

デンドライト成長を溶質拡散律速とし、その先端を半球形状と仮定して界面の安定性を解析した Kurz ら¹¹⁾の結果によると、低凝固速度側でのセル組織とデンドライト組織の遷移条件は以下の近似式が示される¹²⁾。

$$V_t = D_L G_L / k_o \Delta T_o \quad (7)$$

(7)式は、固相の曲率が急激に変化するときの速度である。それに対して Carrard ら¹³⁾は、凝固温度の高い相が優先的に成長するという仮定でセル/デンドライト組織への遷移を解析している。その結果を模式的に Fig. 5 に示す。ここでは温度勾配がつねに正であり、一方向に熱が流れる条件である。図中の T_d , T_p はそれぞれデンドライトの先端

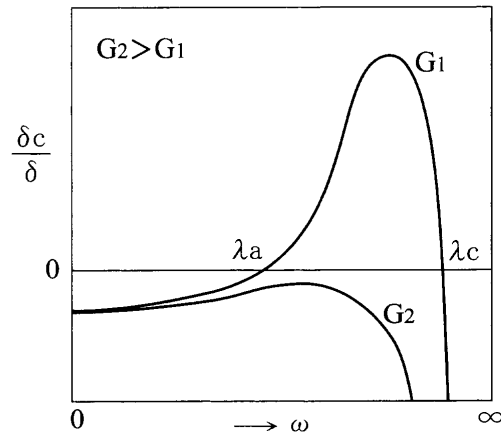


Fig. 4. Two marginally stable ω -values calculated with the perturbation theory.

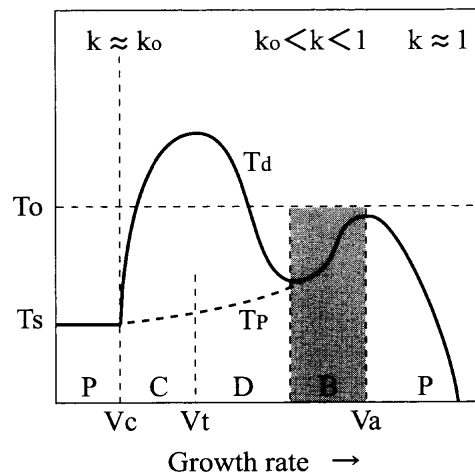


Fig. 5. Formation of planar interface (P), cell (C), dendrite (D) and band structure (B) due to the phase selection theory.

温度と平滑面の界面温度である。P, C, D, B はそれぞれ平滑面組織、セル、デンドライト、バンド組織である。また図の上部には平衡分配係数の凝固速度による影響も示している。平滑面温度 T_p は凝固速度の増加とともに溶質捕捉が始まり、温度は T_o 温度に近づく。さらに凝固速度が増すと速度論的過冷度が大きくなり、温度は再び低下する。一方、デンドライトの先端温度 T_d はある温度まで上昇し、凝固速度の増加で減少する。ここで示した V_c , V_a は前節と同じである。 T_d 温度が T_p 温度を上回る間はセルまたはデンドライト組織である。凝固速度の遅い場合のセルからデンドライト組織への遷移は T_d 温度の極大値付近に相当し、デンドライト組織からセル組織への遷移についての境界は T_d 温度の極小値に向かうところで遷移している。さらに梅田ら¹⁴⁾は、上述の考えを基として α 相と β 相の2相の遷移凝固速度を以下の式で表している。

$$V_t^{\alpha/\beta} = \sigma^* D_L [(\Delta T_m^{\alpha/\beta} + C_o \Delta m^{\alpha/\beta}) / \{(\Delta T^{\alpha} k^{\alpha} \Gamma^{\alpha}) - (\Delta T^{\beta} k^{\beta} \Gamma^{\beta})\}] \quad (8)$$

ここで $\sigma^* = 1/4\pi^2$, $\Delta T_m^{\alpha\beta}$ は 2 相の融点の差, $\Delta m^{\alpha\beta}$ は 2 相の液相線の傾きの差である。また ΔT , k , Γ はそれぞれ凝固温度区間, 分配係数, ギブス-トムソン係数である。(8) 式は Fe-Nd-B 合金の γ 相と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の相選択に対応することを示している。

さらに凝固速度が大きくなるレーザー再溶解, 電子ビーム再溶解あるいはメルトスピン法などで行った Al-Pd¹⁵⁾, Al-Zr¹⁶⁾, Al-Cu¹⁷⁻²¹⁾, Al-Fe^{22,23)}, Ag-Cu 合金²⁴⁻²⁶⁾において, セル組織から平滑面組織となることが予想される V_d 付近の凝固速度で, 実際は平滑面組織とセル組織あるいは平滑面組織と dendrite 組織が交互に現れるバンド組織が見出された。これは凝固速度が大きくなるとセル凝固で進行している固液界面前方で過冷度が増大し, それに対応して固液界面速度が加速凝固して平滑面となるが, 平滑面凝固進行で再び過冷度が小さくなると固液界面が乱れ, セル成長へと戻るためにバンド組織になると考察している¹³⁾。このときの遷移は, Fig. 5 に示すように T_p 温度と T_d 温度が一致する手前の速度から T_p 温度が極大となる凝固速度範囲で生じる。一方, Wang ら²⁷⁾による解析結果では, これは固液界面における熱の放出と溶質の放出による時間差が固液界面前方の過冷度に振動を与え, それが dendrite と平滑面との 2 つの凝固温度を与えるためであると考察している。

これまで述べた平滑面からセル組織, セル組織から平滑面へと遷移する臨界の凝固速度は, 温度勾配でも異なるが, m/s でみると前者では 10^{-6} オーダー以下であり, 後者は 10^0 オーダー以上である。一般的な鑄造条件の凝固速度 $10^{-4} \sim 10^{-1}$ m/s では, dendrite 組織であり, 一部セル組織が形成するかもしれない条件である。

3. dendrite 形態

3.1 主軸間隔, 側枝間隔

dendrite 主軸間隔の予測式として, 初期には dendrite 主軸相互間の溶質拡散を基として解析した^{28,29)}。しかしその後 dendrite 先端における凝固速度と温度勾配による過冷度を見積もることで dendrite 主軸間隔を求めている Hunt の式³⁰⁾と, 界面の安定限界から求めた Kurz らの式¹¹⁾が提示されており, 現在その考え方が基本となっていくつかの式が展開されている。Hunt の式を (9-1) 式, Kurz らの式を (9-2), (9-3) 式に示す。

$$\lambda_1 = 2.83(k_0 \Delta T_0 D \Gamma)^{1/2} V^{-1/4} G^{-1/2} \dots \dots \dots (9-1)$$

$$\text{凝固速度大: } \lambda_1 = 4.3(D_L \Gamma \Delta T_0 / k_0)^{1/4} V^{-1/4} G^{-1/2} \dots \dots \dots (9-2)$$

$$\text{凝固速度小: } \lambda_1 = \{6 \Delta T / (1 - k_0) / G\}^{1/2} (D_L / V - k_0 \Delta T_0 / G)^{1/2} \dots \dots \dots (9-3)$$

Trivedi³¹⁾は上記 2 つのモデルが凝固速度の大きい場合は

同じ関数形態となるのに対して, 低速で大きく異なることから, dendrite の先端では始めに熱および溶質条件に安定な曲率界面を有し, それが dendrite 間隔で調節されると仮定して解析した。その結果は以下の式で表される。

$$\lambda_1 = (8\sqrt{2} \Gamma \xi D_L / G \kappa V)^{1/2} \dots \dots \dots (9-4)$$

ここで ξ は dendrite 先端における摂動に伴う定数で, $\xi = 1/2(l-1)(l-2)$ (ここで $l=6$ が界面で調和のとれる値) と表せる。 κ は先端の曲率半径である。いま, 温度勾配を正として低凝固速度のときの柱状 dendrite 成長時の成長速度と先端曲率との関係を次式で表し³²⁾, それを (9-4) 式に代入すると (9-4') 式となる。

$$\kappa^2 V = 4\pi^2 D_L / (k_0 \Delta T_0) \dots \dots \dots (10)$$

$$\lambda_1 = 0.21(k_0 \Delta T_0 D_L \Gamma)^{1/4} V^{-1/4} G^{-1/2} \dots \dots \dots (9-4')$$

また, 最近では Hunt らの溶質濃度分布解析を熱的に扱った Makkonen³³⁾の式がある。その結果を (9-5) 式で示すと

$$\lambda_1 = \{\pi \kappa (L / C_p) / G\}^{1/2} \dots \dots \dots (9-5)$$

であり, (12) 式を上式に代入して整理すると

$$\lambda_1 = 4.44(L / C_p)^{1/2} \{D_L \Gamma / (k_0 \Delta T_0)\}^{1/4} V^{-1/4} G^{-1/2} \dots \dots \dots (9-5')$$

となる。これらの予測式は, 温度勾配と凝固速度に関していずれも実験的に証明されている。しかし, 温度勾配と凝固速度以外の係数に関してはいずれの式も一致しない。したがってこれらの因子で主軸間隔を制御できるが, 溶質の種類や溶質濃度によって主軸間隔をどのように制御できるかの情報は少ない。江阪ら¹²⁾は, 主軸間隔を ΔT で整理することを試みており, 見かけの炭素濃度という概念を導入することによって, 炭素濃度による主軸間隔の変化を示している。Fig. 6 に著者らによる Fe-0.05mass%Cr-(0.001~

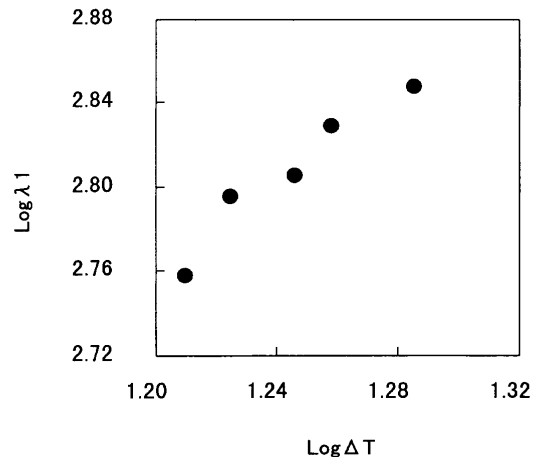


Fig. 6. Change in primary dendrite arm spacing, λ_1 , of Fe-C-Cr ternary alloys due to actual solidification range, ΔT .

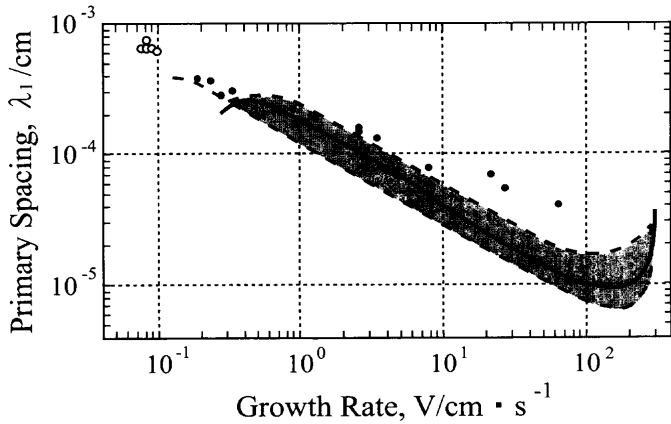


Fig. 7. Calculated and measured primary arm spacing of array dendrites in an Al-0.55mass%Cu alloy³⁹⁾. White and black circles are cell and dendrite, respectively. Solid and dotted lines were calculated with A-B model and B-B model, respectively.

4.15mass%Cr三元合金の ΔT による主軸間隔の影響を示す。ここでは ΔT を以下の式で計算した³⁴⁾。

$$\Delta T = 324.5[\%C] + 0.75[\%Cr] \dots \dots \dots (11)$$

主軸間隔は ΔT の増加とともに増加している。ここでの ΔT は実際の凝固温度区間であり、予測式の ΔT_0 とは異なるが、必ずしも1/4の傾きをもっていない。したがって主軸間隔の理論的予測値が凝固条件のみならず、組成によっても定量的に評価できることが必要である。

一方、一方向に成長する dendrite 集団の主軸間隔についても多くの数値解析³⁵⁻³⁹⁾が報告されている。Miyataら³⁹⁾は、液相側での温度と濃度分布に積分指数関数を用いて計算する場合 (A-Bモデル) と、自然対数関数を用いて計算する場合 (B-Bモデル) の二つを行っている。その結果の一例を Fig. 7 に示す。Al-0.55mass%Cu合金の実験値は白丸 (セル組織) と黒丸 (dendrite) で示されており、実線が A-Bモデルで温度勾配が小さい場合の計算結果、ハッチング領域が B-Bモデルの計算結果である。成長速度が大きくなると実験値と測定値はいくぶんずれるようであるが、 dendrite 集団としての成長を考えると、主軸間隔を数値計算で評価できることを示している。

dendrite の側枝に関しては、Glicksmanらの宇宙実験⁴⁰⁾で得られた自由 dendrite の成長挙動が側枝発達の現象をよく反映している。その形態の模式図を Fig. 8 に示す。それによると、 dendrite 先端から界面の乱れが生じ側枝となるが、その領域を線形領域と非線形領域に区分できる。前者は平滑界面からセル組織へ遷移すると同様に扱える領域であり、後者はその後の粗大化を考慮しなければならない領域である。実際に観察できる側枝は、非線形領域の側枝の競合的成長とキャピラリー効果による粗大化で側枝が大きく成長するものと消滅するものに変化する。このとき、側枝の根本の平均半径 (側枝間隔に相当) は以

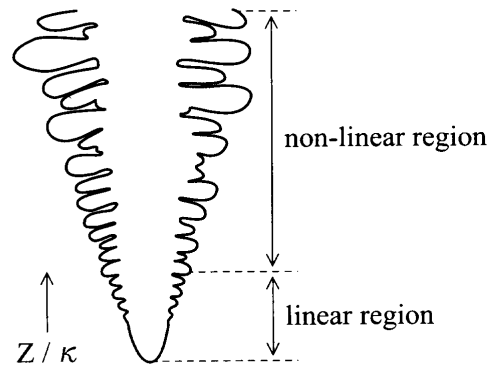


Fig. 8. Sidebranching of free dendrite growth.

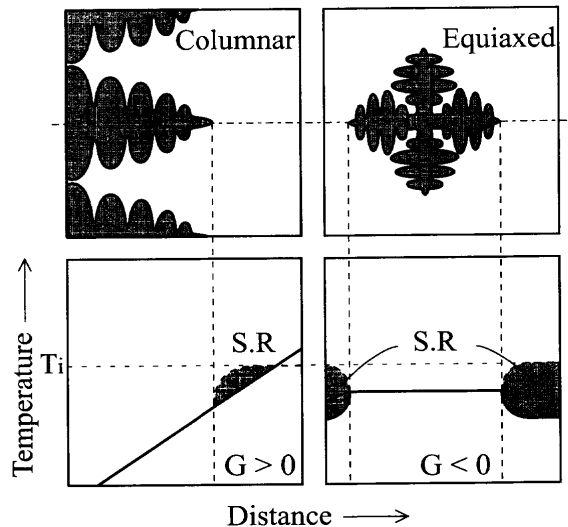


Fig. 9. Difference of supercooled region (S.R) between columnar and equiaxed growth in an alloy.

下のようなになる⁴¹⁾。

$$\rho_m^3 = 57.2 \alpha d_o t \dots \dots \dots (12)$$

ここで、 $d_o = \Gamma(C_p/L)$ である。上式は dendrite 側枝間隔が凝固時間の1/3乗で決まることを示し、粗大化による dendrite 側枝間隔を考慮した Kattamisら⁴²⁾の結果と同じ結果となる。

3.2 柱状晶-等軸晶遷移

Fig. 9に、合金凝固における柱状晶と等軸晶が成長するときの過冷却条件を示す。柱状晶成長では温度勾配が正であり (拘束成長)、等軸晶では周囲に負の温度勾配となり、過冷却領域が無ければ成長しない。柱状晶はチル晶を元として熱流とは逆方向に整列的に成長するが、成長前方に界面を不安定とする過冷域を形成し、温度勾配の減少とともに方向性が乱れて側枝のよく発達した dendrite 組織となる。等軸晶は鑄塊の中央部に存在する遊離した dendrite であり、負の温度勾配で成長する。等軸晶は相互に干渉するまで成長を続けることから、その大きさは遊離した dendrite 数によって決まる。鑄塊の凝固組織はほとんどが柱状晶と等軸晶のそれぞれ単独か、あるいはその両組

織で構成されるが、柱状晶、等軸晶の方位やマイクロ偏析は、鑄造材の材質と密接に関係することから、必要に応じた組織制御が必要である。

柱状晶-等軸晶遷移として初めて提示された機構は、チリング説⁴³⁾である。溶湯を冷たい鑄型に注入したとき鑄壁でチル晶が生成し、それが溶湯内部に運ばれて等軸晶になる。したがって柱状晶の前方に等軸晶が存在し、両者の競合成長により柱状晶-等軸晶遷移が生じる。柱状晶-等軸晶遷移は、合金組成、冷却速度、鑄型材質、溶湯内の不純物元素あるいは鑄物の大きさなどに敏感に影響される。非鉄合金では溶質濃度が増加すると柱状晶領域は狭くなる⁴⁴⁾が、連続鑄造鑄片における柱状晶の長さは炭素濃度によって異なり、0.20-0.43C%範囲で等軸晶率が高くなる⁴⁵⁾など溶質元素によって異なる傾向を示す。また、溶湯の流動を抑制すると柱状晶-等軸晶遷移は遅れ、柱状晶はよく成長するが、溶湯流動があるとデンドライトの分断遊離による結晶増殖が遷移を促進する。

BurdenとHunt^{46,47)}は、成長するデンドライト先端の凝固速度と温度との定量的関係を理論的、実験的に示した。それによると等軸晶の生成しやすいような条件である温度勾配の小さいときは、凝固速度の増加に伴って先端の温度は低下する。一方、柱状晶の成長しやすい条件の温度勾配の大きいときは、凝固速度の増加に伴って先端温度は低下、上昇、低下する。したがって、等軸デンドライトの速やかな成長の条件は、デンドライトの周囲が組成的過冷領域を形成し負の温度勾配を有することである。このときの柱状晶-等軸晶遷移を考えると、温度勾配が小さくなると柱状デンドライトの成長は遅くなり、等軸デンドライトの成長は急速に大きくなることを意味し、それが急激な組織遷移となって現れる⁴⁸⁾。Hunt⁴⁹⁾は、この理論と核生成頻度を組み合わせることにより、柱状晶-等軸晶遷移を生じる臨界の温度勾配を以下の式で表した。

$$G_L < 0.617N_o^{1/3} \Delta T_d [1 - (\Delta T_N / \Delta T_d)^3] \dots \dots \dots (13-1)$$

ΔT_d はデンドライトの先端の過冷度であり、先端の溶質過冷、曲率過冷、固液界面の動力的過冷の和として求める。Al-3%Cu合金の柱状晶-等軸晶遷移は、Huntらの予測通りに一定温度勾配で生じ⁵⁰⁾、ステンレス鋼でもシャープな界面で組織遷移が生じた⁵¹⁾。しかしSn-Pb合金の柱状晶-等軸晶遷移位置はHuntらの予測と異なり、鑄塊底部からの熱放出速度で決まる⁵²⁾ことや、Pb-Sn合金の組織遷移はシャープな界面ではなく、ある幅を有して遷移する⁵³⁾ことから、柱状晶-等軸晶遷移についてはまだ統一した説明はできていない。しかしそれは、溶湯中にある異質核物質数と流動による結晶増殖数が N_o と ΔT_N に正確に反映できないためと考えられる。Gäumannら⁵⁴⁾はHuntの式に対して、柱状晶前方の過冷領域の大きさと生成等軸晶の距離との関係から、遷移条件を次式のように表している。

$$G_L < aN_o^{1/3} \Delta T_d \{1 - (\Delta T_N / \Delta T_d)\} \dots \dots \dots (13-2)$$

ここで a は定数である。この式に対する鑄塊凝固での実験的評価はまだなされていない。

4. 結言

本解説では組織形成に関して結論的な式のみを示したが、より詳細な解説もなされている⁵⁵⁻⁵⁷⁾。凝固組織を制御することは、必要な材質を得る上で欠くことのできない作業である。凝固組織形成時の操業条件-凝固速度や温度勾配-による影響は明確にすることができ、そのため組織形成シミュレーションも実用鑄塊組織と同じように描くこともできるようになっている。しかしまだ不足な点として、溶質元素の種類、溶質濃度、溶質の相互作用などに起因する諸物性が明確でなく、異質核生成頻度についても仮定の域を出ない。さらに溶湯流動を伴うときのデンドライトの破断などによる結晶増殖の柱状晶/等軸晶への影響も明確ではない。しかし核生成や結晶増殖を定量的に明確にできれば、凝固の操業をシミュレーションで予測し、その通りに凝固させることができる。また組成的にこれまで組み合わせない材料の凝固機構も予測できることになる。

ここでは言及できなかったが、凝固組織形成のシミュレーション-セルラーオートマトンやフェーズフィールド法-についての解説^{58,59)}も出されている。また二元系合金の物性値も示されている⁶⁰⁾ので、凝固マイクロ組織の遷移速度も容易に計算できるであろう。本稿では種々の凝固組織の遷移条件を示すことに主眼を置いた。少しでも読者の役に立つことができれば幸いである。

本稿を纏めるにあたり、北海道大学大学院工学研究科大笹憲一先生に討論いただきました。ここに謝意を表します。

記号

- C_o : 初期溶質濃度 (wt%, at%)
- C_p : 液相の比熱 (J/kg·K)
- D_i : 界面拡散係数 (m²/s)
- D_L : 液相内の溶質拡散係数 (m²/s)
- G_C : 固液界面位置の液相側溶質濃度勾配 (wt%/m, at%/m)
- G_L : 固液界面位置の液相側温度勾配 (K/m)
- G_S : 固液界面位置の固相側温度勾配 (K/m)
- k : 凝固速度依存の分配係数
- k_o : 平衡分配係数
- K_L : 液相側の熱伝導率 (W/K m)
- K_S : 固相側の熱伝導率 (W/K m)
- L : 単位体積あたりの融解潜熱 (J/m³)
- m : 凝固速度依存の液相線の傾き (K/wt%, K/at%)
- m_L : 液相線の傾き (K/wt%, K/at%)
- N_o : 単位体積あたりの核生成数
- t : 凝固時間 (s)
- T_o : 2相の自由エネルギーが等しくなる温度 (K)
- V : 凝固速度 (m/s)
- Γ : ギブス-トムソン係数 (K m)
- ΔT : 実際の凝固温度区間 (K)
- ΔT_N : 異質核生成に必要な過冷度 (K)

- ΔT_d : デンドライト先端の過冷度 (K)
 ΔT_o : 平衡凝固温度区間 (K)
 δ_i : 原子間距離のオーダー (m)
 κ : デンドライト先端の曲率半径 (m)

文 献

- 1) L.Beck 著, 中澤護人訳: 鉄の歴史 1 (1), たたら書房, 米子, (1974), 78.
- 2) B.Chalmers: Principles of Solidification, John Wiley & Sons, New York, (1964), 93.
- 3) A.Suzuki and Y.Nagaoka: *J. Jpn. Inst. Met.*, **33** (1969), 658.
- 4) J.W.Rutter and B.Chalmers: *Can. J. Phys.*, **31** (1953), 15.
- 5) W.W.Mullins and R.F.Sekerka: *J. Appl. Phys.*, **35** (1964), 444.
- 6) K.Gunji: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), N208.
- 7) 梅田高照: 第 153・154 回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1994), 45.
- 8) W.Kurz and D.J.Fisher: Fundamentals of Solidification, 3rd ed., Trans. Tech. Pub., Switzerland, (1992), 45.
- 9) M.A.Aziz: *J. Appl. Phys.*, **53** (1982), 1158.
- 10) W.J.Boettinger and S.R.Coriell: Science and Technology of the Undercooled Melt, ed. by P.R.Sahm, H.Jones and C.M.Adams, Martinus Nijhoff Publications, Dordrecht, (1986), 81.
- 11) W.Kurz and D.J.Fisher: *Acta Metall.*, **29** (1981), 11.
- 12) H.Esaka and S.Ogibayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 49.
- 13) M.Carrard, M.Gremaud, M.Zimmermann and W.Kurz: *Acta Metall. Mater.*, **40** (1992), 983.
- 14) T.Umeda, T.Okane and W.Kurz: *Acta Mater.*, **44** (1996), 4209.
- 15) G.V.S.Satry and C. Suryanarayana: *Mater. Sci. Eng.*, **47** (1981), 193.
- 16) S.K.Pandey, D.K.Gangopadhyay and C.Suryanarayana: *Z. Metallkd.*, **77** (1986), 12.
- 17) T.Sato, T.T.Long, H.Teizuka, A.Kamio and T.Takahashi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **48** (1984), 748.
- 18) D.B.Williams and J.W.Edington: *J. Mater. Sci.*, **12** (1977), 126.
- 19) K.Chattopadhyay, V.T.Swamy and S.L.Agarwala: *Acta Metall. Mater.*, **38** (1990), 521.
- 20) M.Zimmermann, M.Carrard and W.Kurz: *Acta Metall. Mater.*, **37** (1989), 3305.
- 21) M.Zimmermann, M.Carrard, M.Gremaud and W.Kurz: *Mater. Sci. Eng.*, **A134** (1991), 1278.
- 22) M.Gremaud, M.Carrard and W.Kurz: *Acta Metall. Mater.*, **38** (1990), 2587.
- 23) M.Gremaud, M.Carrard and W.Kurz: *Acta Metall. Mater.*, **39** (1991), 1431.
- 24) D.G.Beck, S.W.Copley and M.Bass: *Metall. Trans. A*, **12A** (1981), 1687; **13A** (1982), 1879.
- 25) W.J.Boettinger, D.Shechtman, R.J.Schaefer and F.S.Biancaneillo: *Metall. Trans. A*, **15A** (1984), 55.
- 26) D.J.Thoma, T.K.Glasgow, S.N.Tewari, J.H.Perepezko and N.Jayaraman: *Mater. Sci. Eng.*, **98** (1988), 89.
- 27) G.-X.Wang, V.Prasad and S.Sampath: *Metall. Mater. Trans. A*, **31A** (2000), 735.
- 28) P.E.Brown and C.M.Adams, Jr: *Trans. AFS*, **69** (1961), 879.
- 29) T.Okamoto and K.Kishitake: *J. Cryst. Growth*, **29** (1975), 137.
- 30) J.D.Hunt: Solidification and Casting of Metals, Metals Society, London, (1979), 1.
- 31) R.Trivedi: *Metall. Trans. A*, **15A** (1984), 977.
- 32) W.Kurz and D.J.Fisher: Fundamentals of Solidification, 3rd ed., Trans. Tech. Pub., Switzerland, (1992), 255.
- 33) L.Makkonen: *J. Cryst. Growth*, **208** (2000), 772.
- 34) 鉄鋼の凝固, 鉄鋼基礎共同研究会編, 日本鉄鋼協会, 東京, (1978), 付-13.
- 35) J.D.Hunt: *Acta Metall.*, **39** (1991), 2117.
- 36) S.-Z.Lu and J.D.Hunt: *J. Cryst. Growth*, **123** (1992), 17.
- 37) S.-Z.Lu, J.D.Hunt, P.Gilgien and W.Kurz: *Acta Metall. Mater.*, **42** (1994), 1653.
- 38) J.D.Hunt and S.-Z.Lu: *Metall. Mater. Trans. A*, **27** (1996), 611.
- 39) Y.Miyata and M.Takeda: *Mater. Trans.*, **42** (2001), 180, 189.
- 40) M.E.Glicksman, M.B.Koss and E.A.Winsa: *Phys. Rev. Lett.*, **73** (1993), 573.
- 41) Q.Li and C.Beckermann: *Acta Mater.*, **47** (1999), 2345.
- 42) T.Z.Kattamis, J.C.Coughlin and M.C.Flemings: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **239** (1967), 1504.
- 43) F.R.Henzel: *Trans. AIME*, **124** (1937), 300.
- 44) B.Chalmers: Principles of Solidification, John Wiley & Sons, New York, (1964), 259.
- 45) M.Kanno, Y.Tamao, Y.Yamanaka and K.Kawakami: *Tetsu-to-Hagané*, **64** (1978), S651.
- 46) M.H.Burden and J.D.Hunt: *J. Cryst. Growth*, **22** (1974), 99.
- 47) M.H.Burden and J.D.Hunt: *J. Cryst. Growth*, **22** (1974), 109.
- 48) M.H.Burden and J.D.Hunt: *Metall. Trans. A*, **6A** (1975), 240.
- 49) J.D.Hunt: *Mater. Sci. Eng.*, **65** (1984), 75.
- 50) I.Ziv and F.Weinberg: *Metall. Trans. B*, **20B** (1989), 731.
- 51) W.J.Poole and F.Weinberg: *Metall. Mater. Trans. A*, **29A** (1998), 855.
- 52) R.B.Mahapatra and F.B.Weinberg: *Metall. Trans. B*, **18B** (1987), 425.
- 53) A.E.Ares and C.E.Schvezov: *Metall. Mater. Trans. A*, **31A** (2000) 1611.
- 54) M.Gaumann and W.Kurz: Mathematical Modelling of Weld Phenomena 4, ed. by H.Cerjak, Inst. of Materials, London, (1998), 125.
- 55) R.Trivedi and W.Kurz: *Int. Mater. Rev.*, **39** (1994), 49.
- 56) T.Umeda: *Materia Jpn.*, **37** (1997), 916.
- 57) S.Fukumoto and T.Umeda: *Materia Jpn.*, **40** (2001), 150.
- 58) D.M.Stefanescu: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 637.
- 59) M.Ode, S.G.Kim and T.Suzuki: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 1976.
- 60) W.Kurz and D.J.Fisher: Fundamentals of Solidification, 3rd ed., Trans. Tech. Pub., Switzerland, (1992), 293.