

# 特別講演

□第155回春季講演大会学術功績賞受賞記念  
特別講演 (2008年3月27日)

## 凝固現象の基礎

Fundamentals of Solidification Phenomena

鈴木俊夫  
Toshio Suzuki

東京大学 大学院工学系研究科  
マテリアル工学専攻 教授



\*脚注に略歴

### 1 はじめに

このたび学術功績賞をいただき、光栄に存じます。この賞は、これまで研究をともにした多くの方々のご代表としていただいたものです。恩師である故・梶山正孝先生、木村康夫先生、梅田高照先生、K.Schwerdtfeger先生から多くのことを学びました。また、宮田保教先生、K.Tacke博士、A.W.Cramb先生、神保至先生、金聖均先生、金泰元先生や長岡技術科学大学、東京大学の大学院生諸君とは、大いに議論をたたかわせました。これまでの研究成果は、これらの方々のご業績でもあります。

いろいろと凝固の研究に関わってきましたが、やはりデンドライトがその中心にありました。そこで、大きな飛躍をもたらした先人の業績を振り返り、凝固の基礎研究の進展におけるデンドライト研究の位置づけやその発展を整理し、凝固研究の今後を考えてみたいと思います。

### 2 凝固研究の進展

鋳物や鋳造の歴史は、紀元前4000年にまで遡ります。しかし、凝固基礎研究の始まりは、やはりFig.1のChernovデンドライト(1879)だと考えます。ロシアの冶金学者であったChernovは鋼の凝固組織と性質の関連を研究し、その凝固組織形態をデンドライトと名付けました。デンドライトは合金固有の凝固形態であると、長らく考えられていました。そのような概念を大きく変えたのが、Tillerらによる組成的過冷却理論<sup>1)</sup>の提案です。凝固界面の形態が凝固条件により決まり、簡単な数式により予測できるという結果は画期的であり、現代凝固理論の始まりと言ってよいでしょう。組成的過

冷却理論の提案の後、平らな界面、セル、デンドライトといった成長形態と凝固条件の関係が研究され、成長速度と温度勾配を変数とする組織マップとして整理されます。

組成的過冷却理論は、界面安定性の概念を初めて提案したもので、その後、線形安定性解析を用いたMullin & Sekerkaによる摂動論(MS理論)<sup>2)</sup>へと展開します。このMS理論をきっかけに界面安定性の研究は物理の世界にも広がり、デンドライト成長の理論研究へと発展していきます。

次の飛躍は、Flemingsらの2次アーム間隔と部分凝固時間の関係の報告です<sup>3)</sup>。それ以前にも、合金や凝固プロセスによりデンドライトサイズが異なることは知られていました。しかし、急冷凝固材から大型インゴットに至る広範囲な条件下で、デンドライト2次アーム間隔がただ1つのパラメータの部分凝固時間により予測できるという結果は驚きです。もともと、マイクロ偏析低減のための均一化処理時間の推定に関連して行われた研究ですから、工学的な意味でも大きなものでした。部分凝固時間は冷却速度に書き換えられ、60年代後半

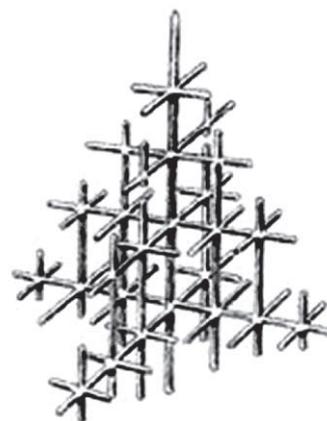


Fig.1 Chernov's dendrite

\*昭和47年3月東大工学部冶金学科を卒業、52年3月同大学院博士課程修了(工学博士)後、53年4月長岡技科大に助手として着任、54年4月講師昇任、55年4月助教昇任を経て、63年4月に東大に転任後、平成6年6月教授に昇任、現在に至る。

から70年代にかけて多くの実用合金のデンドライト2次アーム間隔と冷却速度の関係が求められました。この関係から鋳片内部の冷却速度を知る方法は今も使われています。また、当時は連続鋳造の発展期でもあり、デンドライト1次アーム間隔と冷却速度の関係も多くの鋼種で求められ、マイクロ偏析やマクロ偏析の研究が精力的に行われたことは、ご存じの通りです。

このように見ると、凝固研究の進展は凝固形成組織の形態とそのサイズを凝固条件に関連づけることを目指してきた、と理解できます。凝固組織サイズの初期値はデンドライト先端の大きさで決まり、その点からもデンドライト研究の重要性が増します。実際、デンドライト研究が進むにつれ、工業的に重要な組織サイズと凝固条件の関係が整理されます。後で述べますように、デンドライト先端の曲率半径 ( $\rho$ ) は拡散距離と毛管長に関係づけられ、その値の予測が可能になりました。そして、1次アーム間隔 ( $\lambda_1$ )、2次アーム間隔 ( $\lambda_2$ ) と凝固条件の関係が整理され、Table 1 に示すスケールング則として定着します<sup>4)</sup>。

### 3 デンドライト成長

デンドライトには長く関わってきましたので、少し詳しくお話しします。デンドライトの研究は、その形状が回転放物体に近似できるとした Papapetrou<sup>5)</sup> の報告に遡ることができます。Ivantsov<sup>6)</sup> は、この形状近似の下で界面温度を融点として過冷デンドライトの解を求めました。これが次の Ivantsov の解です。

$$\Delta T_i = \frac{\Delta H}{C} l_v(P) \quad \text{ただし、} \quad l_v(P) = Pe^{\rho} E_1(P)$$

ここで、 $\Delta T_i$  は熱過冷度、 $\Delta H$  は体積当りの融解エンタルピー、 $C$  は体積比熱、 $P$  はペクレ数 ( $= \rho V / 2a$ 、 $\rho$  は先端曲率半径、 $V$  は成長速度、 $a$  は温度伝導率)、 $l_v(z)$  は Ivantsov 関数、 $E_1$  は積分指数関数です。Ivantsov 以降、曲率過冷や動的過冷を考慮した解析解がいくつも提案されてきました

Table 1 Scaling law of microstructure sizes

Tip radius	$\rho \propto (l_D d_0)^{1/2}$
Primary arm spacing	$\lambda_1 \propto (l_i d_0)^{1/2}$
	$\lambda_1 \propto l_D^{1/2} l_i^{1/2} d_0^{1/4}$
Secondary arm spacing	$\lambda_2 \propto (l_D l_i d_0)^{1/3}$

$l_D$ : solutal diffusion length  $l_i$ : thermal diffusion length  
 $d_0$ : capillary length

が、ここでは省略します。

当時のデンドライト成長研究は、実験で得られる過冷度とデンドライト成長速度の関係の予測を目的としていました。しかし、Ivantsov の解では過冷度がペクレ数の関数となり、先端曲率半径と成長速度を分離して求めることができません。そこで、曲率過冷により界面温度が融点から低下すると見なした修正 Ivantsov の解を用います。これに最大成長速度の仮定 ( $\partial V / \partial \rho = 0$ ) を適用すれば、デンドライト成長速度と過冷度の関係が求められます。これで実験結果が説明できれば良いわけです。しかし、低過冷度のサクシノニトリルで成長するデンドライトの成長速度と先端曲率半径を直接観察した Huang & Glicksman<sup>7)</sup> の結果は、Fig.2 に示すように最大成長速度の仮定による予測と異なり、過冷度によらず  $\rho^2 V = const.$  の関係を示していました。この結果を受けて、デンドライト先端サイズ決定条件が界面安定性の観点からいろいろと議論されました。この議論も、Langer & Mueller-Krummhaar<sup>8)</sup> による「デンドライトの先端曲率半径は、平らな界面の最小安定波長となる。」という中立安定基準の提案により決着します。彼らは、MS理論による平滑界面の最小安定波長  $\lambda_s$  が、熱拡散長  $l_t = 2a/V$  と毛管長  $d_0 = \sigma T_M C / \Delta H^2$  の幾何平均に比例することから、これがデンドライト先端曲率半径に等しいとする次式を提案しました。

$$\rho \cong \lambda_s = 2\pi \sqrt{l_t d_0}$$

この波長で摂動振幅が発展も減衰もしないことから、これは中立安定性基準と呼ばれています。また、彼らは安定性パラメータ  $\sigma^* = l_t d_0 / \rho^2 = (\lambda_s / 2\pi \rho)^2$  を定義し、その値を0.0253と求めました。この値は  $1/4 \pi^2$  にほぼ等しく、サクシノニトリルの実験値にも十分近かったので、以降  $1/4 \pi^2$  の値が使われるようになります。

中立安定基準の提案を受け、いち早く実用的なモデルを提

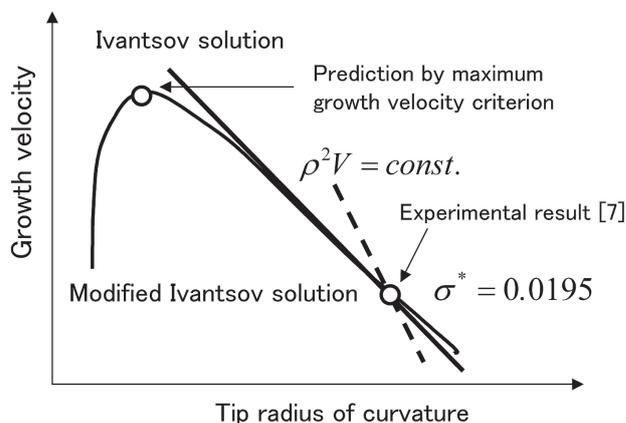


Fig.2 Tip radius of curvature and growth velocity in free dendrite growth

案したのが Kurz&Fisher<sup>9)</sup>です。彼らは、合金の一方凝固 dendroライトに中立安定基準を適用し、拡散長の項を先端の実効溶質濃度勾配  $G_c$  と実効温度勾配  $G$  で書き換えた次式を提案しました。

$$\rho = \lambda_s = 2\pi \left[ \frac{\Gamma}{mG_c - G} \right]^{1/2}$$

ここで、 $m$  は液相線温度勾配、 $\Gamma$  は Gibbs-Thomson 係数です。合金の過冷 dendroライト成長では、全過冷度 ( $\Delta T = T_L - T_\infty$ 、 $T_L$ : 液相線温度、 $T_\infty$ : 過冷融液温度) は、熱移動駆動力の熱過冷  $\Delta T$ 、溶質移動駆動力の溶質過冷  $\Delta T_c$ 、曲率過冷  $\Delta T_R$ 、動的過冷  $\Delta T_k$  の和として表されます<sup>10)</sup>。先端近傍の濃度場も温度場と同様に Ivantsov 関数で表せますので、合金の過冷 dendroライト成長を表す式は次のようになります。

$$\Delta T = \frac{\Delta H}{C} l_v(P) + \frac{k\Delta T_{olv}(P_D)}{1 - (1-k) l_v(P_D)} + \frac{2\Gamma}{\rho} + \frac{V}{\mu_0}$$

ここで、 $P_D$  は溶質ペクレ数、 $k$  は平衡分配係数、 $\Delta T_0 (= mC_0(1-k)/k)$  は凝固温度範囲、 $\mu_0$  は線形カイネティック係数です。先端の温度勾配や濃度勾配は Ivantsov の解を用いて導きますので、上式に Kurz & Fisher の式を適用すれば、合金の過冷 dendroライトの先端曲率半径と成長速度が求められます。これが KGT モデル<sup>11)</sup> と LKT モデル<sup>12)</sup> です。LKT モデルは KGT モデルにペクレ数が増大する場合の実効勾配補正関数を加えたモデルですので、2つを区別せず LKT モデルと呼ぶことも多いようです。LKT モデルを簡単に説明すると、曲率過冷と動的過冷を界面温度の低下として組み入れた Ivantsov の解に、中立安定性基準を適用した解析モデルと言えます。このモデルを用いていろいろな凝固現象が解析されてきました。ストリップキャスティングに関連して、SUS304 の準安定相晶出を LKT モデルにより解析した報告はその一例です<sup>13)</sup>。さらに、この研究は成長相選択という概念に整理されるなど、LKT モデルは応用範囲の広いモデルとして確立していきます。

Langer & Mueller-Krumbhaar の提案した中立安定性基準は LKT モデルという形で工学応用分野へ普及する一方、物理分野では非線形安定解析や可解性解析などの手法により dendroライト先端安定性の理論研究へと展開してきました。その結果、先端の安定成長には界面エネルギー異方性が不可欠であることや安定化パラメータの値が異方性強さ依存することなどが示されてきました<sup>14,15)</sup>。

このような理論研究と応用的研究が結びつけるまでには、フェーズフィールドモデルの登場を待たなければなりません。Langer<sup>16)</sup> の提案したフェーズフィールドモデルは、

Kobayashi<sup>17)</sup> による魅力的なアニメーションビデオの紹介をきっかけに急速に発展してきました。初期のフェーズフィールドモデルは、理論解析に必要な動的効果を見逃した条件下での解析が困難でした。しかし、漸近解を用いた Karma & Rappel のモデル<sup>18)</sup> により理論解との比較もできるようになり、理論モデルとしての地位を確立します。また、同様の手法による Kim らの合金モデル<sup>19)</sup> とその後のさまざまな研究の進展により、今では多成分系合金や多相系合金の凝固マイクロ組織を定量的に解析できるようになっています<sup>20)</sup>。

このようにお話ししてくると、実用的な場面で広く用いられている LKT モデルとフェーズフィールドモデルの関係が気になります。過冷 dendroライトの先端曲率半径と成長速度について、両者の予測は一致するのでしょうか。そこで合金 dendroライト成長について両者の比較結果を紹介します<sup>21)</sup>。合金の過冷 dendroライト成長では、界面を等濃度で回転放物体形状とする仮定が極めてよい近似になっており、LKT モデルとフェーズフィールドモデルはほぼ一致する、というのが結論です。合金では、先端近傍の溶質分布と界面形状とのずれは、界面に沿った拡散により小さくなります。また、異方性の影響も溶質移動により緩和されます。結果として、界面形状はもっとも自然な回転放物体に近づき、LKT モデルの仮定はほぼ正しく満足されます。ただし、通常は固相拡散が見逃できるので、安定性パラメータの値は  $1/4 \pi^2$  の 2 倍とすることが適切なようです。したがって、合金 dendroライトを対象とする限り、LKT モデルは十分に実用に耐えるものと言えます。

## 4 凝固研究の今後

凝固マイクロ組織の形態とサイズを凝固条件から定量的に予測するという観点からすれば、組成的過冷却の理論に始まる凝固研究はフェーズフィールドモデルの完成でほぼ一段落した感があります。しかし、凝固分野にはなすべきことがまだまだたくさんあります。連続鋳造鋳片の組織と欠陥を予測することは大きな目標の 1 つでしょう。ただ、連続鋳造プロセスはこれまでの凝固モデルで理解できるほど簡単ではありません。鋳型周辺の状況を考えただけでもその複雑さがわかります。大量の溶鋼がノズルから鋳型に流入します。この流動は定常流れだけではなく、間歇的に鋳片内部まで達する深い流れも誘起します。また、凝固殻の成長や熱変形は溶鋼流動による熱移動やモールドフラックスにも大きく影響されます。凝固末期のバルジングや軽圧下によるわずかな溶鋼流動も dendroライトの成長を変化させるでしょう。つまり、連続鋳造の凝固は流動、変形、伝熱などが複雑に絡み合って進行し、その中でマイクロ組織や欠陥が形成されていきます。加えて、

連鑄機の個性である設計や構造がそれぞれ違うのですから複雑さは一層増します。したがって、連鑄の凝固を扱うには何らかの新たな視点を導入する必要があるようです。

一定凝固条件下でのマイクロ組織形成は定量的に予測できるようになりました。しかし、連鑄の凝固ではこれまでのように凝固条件一定と想定してよいのでしょうか。平均値は一定としても常に変動があります。このように考えることも1つの方法かもしれません。これまでは凝固組織の形態からサイズへと研究の対象を広げてきました。次の段階は、組織サイズの分布や変動を検討する必要があります。少なくとも、溶鋼中の温度勾配が小さくなる凝固中期以降ではそのような方向が現実性を帯びているように思えます。

低温度勾配での一方向凝固 dendrite 1次アーム間隔の分布を調べたことがあります。Fig.3はそのデータの1つですが、試料横断面の dendrite 1次アームを多数任意に選び、それを原点として近接アームの位置をプロットしたものです。上下左右の特定の位置に点が集中しますが、それより離れた位置にも点が多数分布しています。つまり、dendrite 1次アームは互いに一定距離以内に近づけません、隣接アームの位置は特に決まっていないように見えます。このような dendrite 1次アームの空間分布の特徴は、グラフ理論で用いられ最小木解析により定量的に解析できます。点分布が三角配列、正方配列などの一定規則構造を持つ場合、構造に乱れが生じてても点間隔の平均値と分散は一定の軌跡を描いて変化していきます。この軌跡はシミュレーションにより求められますので、1次アーム間隔の平均値と分散からその特徴がわかります。その結果を示したものが Fig.4です。1次アームは正方配列していると考えられています。確かに、温度勾配が大きく、成長速度が小さい場合には、1次アーム

の分布は正方配列が乱れたものの特徴を持ちます。しかし、成長速度が大きく、温度勾配が小さくなるにつれ、矢印で示すように正方配列の軌跡から外れ、正方排斥分布の軌跡に近づきます。正方排斥分布は、ある点を囲む正方形領域に他の点が存在できないという規則の下で点をランダムに空間に配置した時に生じる分布ですので、Fig.3の結果とも対応しています。

上の例は、温度場の拘束が弱まるにつれ、1次アーム配置の短範囲規則性が失われ、先端近傍の相互作用距離のみが保持されていることを意味します。このような状態が連鑄の凝固で本当に生じているかはわかりません。しかし、連鑄の凝固末期にはさまざまな変動が加わるでしょうから、その中でマイクロ組織やマクロ組織がどのように形成されていくかを想像するだけでも興味は尽きません。申し上げたいことは、凝固組織の形成を考える上で確率論的な視点も必要であろうということであり、その意味で凝固組織の分布が今後の研究対象の1つになるのではないかとこの点です。

## 5 おわりに

dendriteを中心に、凝固研究の歴史を振り返ってきました。時間の制限からここでは取り上げませんでしたが、核生成、共晶凝固、包晶凝固、柱状晶一等軸晶遷移、介在物晶出などを取り扱ったすばらしい研究も多数あります。これらについても、別の機会に紹介したいと思います。最近では、PCの計算能力が飛躍的に向上し、昔では考えられない大規模計算も簡単にできるようになりました。また、放射光を用いた直接観察による合金の dendrite 成長の興味深い結果も報告されています。今後もこのような新たな手法が開

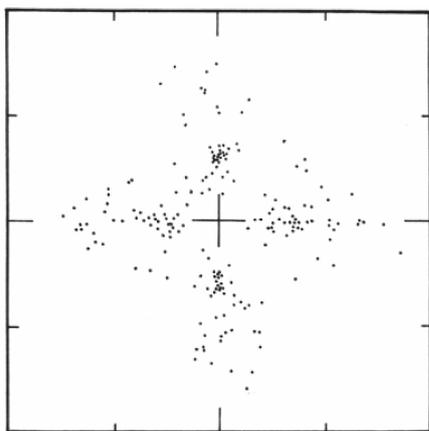


Fig.3 Spatial distribution of dendrite primary arms  
Primary arms in the transverse cross section of a unidirectionally solidified sample are randomly selected and located at the origin, and then the first neighboring primary arms of the selected arms are plotted together. Vertical and horizontal axes show the distance in arbitrary units.

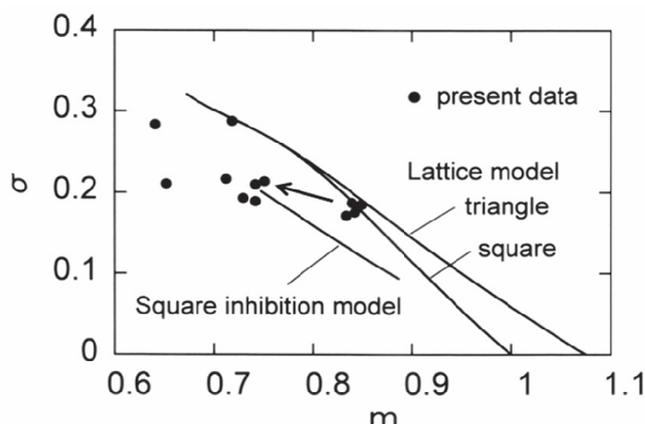


Fig.4 Mean values ( $m$ ) and deviations of dendrite primary arm spacing ( $\sigma$ )  
Closed marks are the experimental results and solid lines show the tracks when the triangle and square lattice models are randomly disordered. The track for the square inhibition model is obtained by changing the inhibition distance.

発され、凝固研究がさらに進展していくと確信しています。

このように連綿と続いてきた凝固研究の流れの中にあつて、わずかながらも凝固分野に貢献できたことは幸せであつたと実感しています。これからも凝固の研究は続けていくつもりですので、皆様のご支援をお願いいたします。また、より多くの若い研究者諸氏が凝固現象に興味を抱き、新たな視点からの研究を進めて下さることをお願いし、話を終えさせていただきます。

#### 参考文献

- 1) W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter and B.C. harmers : Acta Metall., 1 (1953), 428.
- 2) W. W. Mullins and R. F. Sekerka : J. Appl. Phys., 33 (1963), 323, 34 (1964), 444.
- 3) T. F. Bower, H. D. Brody and M. C. Flemings : Trans. AIME, 236 (1969), 624.
- 4) R. Trivedi and W. Kurz : Acta Metall. Mater., 42 (1994), 15.
- 5) A. Papapetrou : Zeitschrift fuer Kristallographie, 92 (1935), 89.
- 6) G. P. Ivantsov : Dokl. Akad. Nauk SSSR, 58 (1947), 567.
- 7) M. E. Glicksman, R. J. Schaefer and J.D. Ayers : Metall. Trans. A, 7 (1976), 1747.
- 8) J. S. Langer and H. Mueller-Krumbhaar : Acta Metall., 26 (1978), 1681.
- 9) W. Kurz and D. J. Fisher : Acta Metall., 29 (1981), 11.
- 10) G. F. Bolling and W.A. Tiller : J. Appl. Phys., 32 (1961), 2587.
- 11) W. Kurz, B. Giovanola and R. Trivedi : Acta Metall., 34 (1986), 823.
- 12) J. Lipton, W. Kurz and R. Trivedi : Acta Metall., 35 (1987), 957.
- 13) H. Mizukami, T. Suzuki, T. Umeda and W. Kurz : Mater. Sci. Eng. A, 173 (1993), 361.
- 14) Y. Saito, G. Goldbeck-Wood and H. Mueller-Krumbhaar : Phys. Rev. A, 38 (1988), 2148.
- 15) A. Barbieri and J. S. Langer : Phys. Rev. A, 39 (1989), 5314.
- 16) J. S. Langer : Direction in Condensed Matter, World Scientific, Singapore (1986), 164.
- 17) R. Kobayashi : Physica D, 63 (1993), 3410.
- 18) A. Karma and W. J. Rappel : Phys. Rev. E, 57 (1998), 4323.
- 19) S. G. Kim, W. T. Kim and T. Suzuki : Phys. Rev. E, 60 (1999), 7186.
- 20) M. Ode, S. G. Kim and T. Suzuki : ISIJ Int., 41 (2001), 1076.
- 21) K. Oguchi and T. Suzuki : ISIJ Int., 47 (2007), 1432.

(2008年5月7日受付)