

・ 純物質での界面安定性

身の回りには純度100%のものは存在しないが、実効的に は純物質とみなせるものもあり、合金での現象を考える上で も溶質を含まない純物質の挙動を理解することは重要であ る。溶質を含まないため、熱の移動が凝固現象の全てを決定 する。

1.1 正の温度勾配の場合

純物質が正の温度勾配の元でFig.1に示すように一方向に 凝固している現象を考える。純物質であるため、固液が共存 できる温度は融点 ($T_{\rm M}$)のみであるので、固液界面の温度は $T_{\rm M}$ である (成長のための過冷は無視できるものとする)。凝



- Fig.1 (a) Unidirectional solidification of pure substance under positive temperature gradient.
 - (b) Distribution of temperature at and near a bump.

固の起こる点は固液界面であり、この点で凝固潜熱は発生す る。正の温度勾配を印加しているので、発生した潜熱は温度 勾配に沿って固相側に流れる。そのため、固液界面近傍での 一方向伝熱を考えると(1)式が成立する。

$$K_S G_S = K_L G_L + V \cdot \Delta H \tag{1}$$

ここでKは熱伝導率、Gは温度勾配であり添え字SとLは それぞれ固相、液相を示す。また、ΔHは凝固潜熱、Vは固相 の成長速度である。今、仮にFig.1 (b) に示すように、固液 界面に凸部ができたとする。液相中の温度勾配は図に示す ようにb-b'の凸部の方がa-a'の平滑部よりも局所的に大きく なる。逆に固相中の温度勾配はb-b'の方が局所的に小さくな る。その結果、局所的な界面の移動速度は凸部では小さくな り、結果として凸部は消滅し、元の平面に戻る。すなわち、純 物質の正の温度勾配下の凝固では平滑界面が安定である。

1.2 負の温度勾配の場合

Fig.2に示すように、純物質が負の温度勾配の元で平滑界 面凝固している現象を仮想的に考える。ここでも(1)式の 熱バランス式は成立する。この場合は負の温度勾配があるた め、固液界面で発生した潜熱は液相側に流れる。Fig.2(b)に 示すように、固液界面に凸部ができたとする。液相中の温度 勾配は図に示すようにb-b'の凸部の方が局所的に急激にな る。その結果、凸部の方が凝固潜熱をより効率的に放出する ことができるため、その部位の凝固が他の部位よりも多く 起こると考えられる。すなわち、いったん凸部ができると不 安定になり、固液界面の凹凸は激しくなる。固液界面エネル ギーの異方性に基づいて、デンドライト状に凝固が進行す る。



 Fig.2 (a) Unidirectional solidification of pure substance under negative temperature gradient.
(b) Distribution of temperature at and near a bump.

【一口メモ1】

凝固組織は溶質元素がミクロ偏析した程度の差を種々の エッチング液により可視化した結果を光学顕微鏡等により観 察する。ここでは「溶質のミクロ偏析」が重要である。溶質元 素を含まない純物質であれば凝固後にはどのような工夫をし ても凝固組織を観察できない。

【一口メモ2】

負の温度勾配の場合の実例として、融液全体が過冷してい る場合の等軸晶凝固が挙げられる。これは溶質の有無にかか わらず成立する。

【一口メモ3】

熱流束は固液界面に対して垂直であると考えられる。その ため、凸部では界面積が大きいため多くの熱が効率よく出入 りできると考えても、上記の1.1、1.2の結果が導ける。



実用金属のほとんどすべてはこの分類に当てはまる。凝固 の進行には熱移動によって制御されるが、固液界面の形態は 溶質の移動が重要な役割を果たす。

2.1 平衡状態図の定式化

鋼、鋳鉄などは多元系合金であり、凝固現象は複雑である。 ここでは簡略化するため、Fig.3に示すような、単純化した二 元系の単相凝固を取り扱う。ここで重要なパラメーターは、 m(液相線勾配)、とk(平衡分配係数)であり、これらは一定 であると単純化する。これらを用いると、Gの溶質濃度の合 金の液相線温度 (T_L)、固相線温度 (T_s) はそれぞれ以下のように示せる。

$$T_{\rm S} = T_{\rm M} + \frac{m}{k} C_0 \tag{3}$$

また、凝固温度範囲 (△T₀) は (4) 式のようになる。

2.2 正の温度勾配の場合

正の温度勾配のもとで、定常凝固していると考える。定常 とは固液界面の形態および固液相内の溶質濃度分布が時間に よって変化しないということである。溶質濃度 Coの合金の場 合、これが実現するのは、固液界面が固相線温度で、平滑界 面凝固している場合である。この時、固液界面では局所平衡 が成り立つので、固液界面の固相の溶質濃度、液相の溶質濃 度はそれぞれ、Co、Co/kである。また、固液界面から十分に 離れた液相内は元の液相の組成の Coである。この時の液相内 の溶質濃度分布は、凝固によって吐き出された溶質と界面か ら拡散によって沖合に移動する溶質のバランスから (5) 式 のように求められる¹⁾。

$$C_{\rm L} = C_0 \left\{ 1 + \frac{(1-k)}{k} \exp\left(-\frac{Vx}{D}\right) \right\}$$
(5)

ただし、Dは溶質の液相内の拡散係数、xは固液界面からの 距離である。この関係を図示したものがFig.4 (a) である。溶 質濃度は固液界面で最も高く、界面から離れるにつれて徐々 に低くなり、 C_0 に漸近する。

今、液相中からごく小さな体積要素を取り出すことがで





き、その部分の液相線温度を分析できたとする。界面から距離xだけ離れた部位の微小要素内の溶質濃度は(5)式で与えられるので、その液相線温度は平衡状態図から求められる (2)式に代入して求められる。したがって、液相中の微小体積要素内の液相線温度は界面からの距離の関数として次のように求められる。これをFig.4 (b)に示す。

$$T_{\rm L}(x) = T_0 + mC_0 \left\{ 1 + \frac{(1-k)}{k} \exp\left(-\frac{Vx}{D}\right) \right\}$$
(6)

ここで固液界面での溶質濃度勾配、液相線温度の勾配を求 める。それぞれ、(5)式、(6)式をxで微分し、x=0を代入す ると、次式が得られる。

$$\left(\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{L}}}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0} = -C_0 \frac{\left(1-k\right)}{k} \frac{V}{D} \tag{7}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}T_{\mathrm{L}}}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0} = -mC_0 \frac{\left(1-k\right)}{k} \frac{V}{D} \quad \dots \tag{8}$$

ここで(7)式は濃度勾配であるので、特に*Gc*と書く。した がって、(8)式はこれを用いて次式のように書ける。

$$\left(\frac{\mathrm{d}T_{\mathrm{L}}}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0} = mG_{\mathrm{C}} \tag{9}$$

一方向凝固を実現するために外部から温度勾配を印加して おり、液相内の温度分布は例えば $T_1 \sim T_3$ のように直線的に



Fig.4 (a) Distribution of solute in the liquid under steady state solidification.

(b) Distribution of liquidus temperature in the liquid.

(c) Corresponding phase diagram.

示せる。(6) 式で求めた液相線温度の分布と併せてFig.5に 模式的に示す。ここで、T₃の時には次式が成立する。

このような場合には、図示したように固液界面から∂ま での範囲にわたって、合金の実際の温度がその液相線温度 よりも低くなっている。すなわち、その部位が凝固を開始す る温度よりも実際の温度の方が低い。つまり、過冷した状態 であり、これは溶質の分布によって生ずるため、組成的過冷 (Constitutional Undercooling) と呼ばれる¹⁾。固液界面前方 に過冷した領域があるため、平滑な界面からずれ、セルある いはデンドライトになる。

【一口メモ4】

伝熱の程度を表す溶融金属の熱拡散率(α)は物質移動の 程度を表す物質の拡散係数(D)の10²~10³倍である。そ のため、直ちに定常伝熱状態になるとみなせ、温度分布は直 線的になる。一方、物質移動は非常に遅いため、非定常状態 が継続する。

一方、T₁のような温度分布の場合には、組成的過冷は起 こっていない。固液界面は安定であり、平滑界面のまま凝固 が進む。したがって、組成的過冷の臨界条件は (11) 式のよ うにおける¹⁾。

組成の決まっている合金を一方向凝固する際に、外的因子 はGとVの2つである。(8) 式と(11) 式から、平滑界面の安 定/不安定の臨界成長速度(V_c)は(12) 式となる。



Fig.5 Comparison of liquidus temperature and real temperature near the solid/liquid interface.

GとVを独立に変化させることのできるブリッジマン炉に よる実験が古くから数多くなされており、平滑界面/非平滑 界面の境界は (12) 式の臨界式によく一致すると報告されて いる²⁾。

ここで、Fig.5あるいは (10) 式において、組成的過冷が起 こっている場合にはmGc>Gが成立するが、(mGc-G) が 大きいほど、組成的過冷却の程度が大きく、二次枝の十分に 発達した優勢なデンドライトが生成する。また、過冷領域で 新たな核生成が起こり、等軸晶が生成することもありうる。 等軸晶の生成・成長が柱状晶の成長を抑制すれば、組織的に は連続性がなくなり、柱状晶/等軸晶遷移が起こる。

2.3 摂動解析

組成的過冷の理論は、「平滑界面か、それ以外か」、という 臨界値を与え、凝固現象の理解に大きく貢献した。しかし、 組成的過冷の理論の欠点のひとつは、界面張力の効果を考慮 していない点である。界面張力は固液界面積を小さくし、形 態を平滑界面に戻す方向(=安定化)に作用する。この効果 を理解するために、Fig.6 (a)に示すような、最初から少し乱 れている(小さな凹凸がある)固液界面を考える。その界面 が熱物質の移動と界面張力の影響によりどのように変化して ゆくかを考える。界面が不安定であればFig.6 (b)のように 変化するし、逆に安定であればFig.6 (c)のように変化し、平 滑化する。この問題に対して、Mullins-Sekerkaが摂動理論 (Perturbation Theory)による解析を行った³⁾。

彼らはFig.6 (a) に示したような、振幅 ε、波長 λ の摂動し た界面を一定速度で動かす時に、温度場および溶質濃度場が どのように変化し、それに付随して界面がどのように変形す るかを考察し、形状の時間変化を追跡した。その結果、最終 的に次式を得た。



Fig.6 Morphological change of solid/liquid interface. (a) Initial stage of instabilities. (b) Instabilities develop with growth.

(c) Instabilities disappear with growth.

ここで、 ω は波数で、 $2\pi / \lambda$ (λ は波長)である。 ϵ は微小な摂動の振幅であり、 $\dot{\epsilon} = d\epsilon / dt$ である。また、 Γ はGibbs-Thomson係数 (= $\sigma / \Delta S_F$)であり、bは次式で与えられる。

$$b = \frac{V}{2D} + \sqrt{\left(\frac{V}{2D}\right)^2 + \omega^2} \tag{14}$$

(13)式の左辺が正であれば考えている波長の摂動が発達 し、不安定であることを示す。一方、負であれば摂動は縮退 し、安定であることを意味する。また、0であれば摂動は発達 も縮退もせず、その形のまま保たれる(=中立的に安定であ る)。

ある合金が一方向凝固している場合の $\epsilon/\epsilon \epsilon \lambda$ の関数として示した例を模式的にFig.7に示す⁴。 λ が小さいと ϵ/ϵ は負であり、 $\lambda = \lambda_i \overline{\epsilon}/\epsilon$ は0となる。それより λ が 増加すると ϵ/ϵ は正となる。 ϵ/ϵ はあるところで最大値を とった後、徐々に減少し、0に漸近する。

(13) 式の右辺の第3括弧内が物理的に重要である。括弧内 第一項は界面エネルギーに関する項で、負であることから摂 動を安定化することを意味する。第二項は温度勾配で、これ も負であるために摂動を安定化する。一方、第三項は溶質濃 度勾配に関する項で、これは正であるために摂動を不安定化 する。(13) 式で、 $\dot{\epsilon} / \epsilon = 0$ は特別な意味を持つので、その条 件を求める。右辺第1括弧は0にはならない。右辺の第2括弧 内が0になるには、(14) 式から(15) 式が得られる。

$$\omega = 0$$
 つまり $\lambda = \infty$ (15)

また、右辺の第3括弧内が0になるには、次式が条件である。

$$\omega^2 \Gamma = mG_c - G$$



Fig.7 A schematic drawing of rate of development of perturbation under a constitutionally undercooled condition.

したがって、

$$\lambda = 2\pi \sqrt{\frac{\Gamma}{mG_c - G}} \quad (17)$$

(15) 式の条件は(17) 式で、 $mG_c = G$ の場合に対応する。 これは平滑界面を意味し、組成的過冷の臨界条件((11) 式) と一致する。なお、組成的過冷の臨界条件から十分離れた条 件であれば、 $mG_c >> G$ であるので、(17) 式から次式が導け る。

$$\lambda_i = 2\pi \left(\frac{D\Gamma}{V\Delta T_0}\right)^{0.5} \tag{18}$$

【一口メモ5】

(18) 式は不安定な固液界面の波長は、拡散長さ (D/V) と 毛管長さ $(\Gamma / \Delta T_0)$ の幾何平均に比例することを示してい る。また、この長さは後述するように、デンドライトの先端 曲率半径に対応する。

【一口メモ6】

組成的過冷の臨界条件から十分離れるということは、組成 的過冷の程度が大きく、十分に発達した二次枝を持ったデン ドライトが生成することを意味する。

3. デンドライト各寸法の決定要因

3.1 デンドライト先端曲率半径

デンドライトの形態は複雑で、しかも時々刻々変化するため、解析的には解けず、古くから物理学者、数学者を悩ましてきた。ここではまず、Dantzig and Rappaz⁵⁾にならって定性的に解析の歴史を俯瞰する。

過冷融液中を成長する純物質のデンドライトについて、 デンドライトを回転放物体と近似して解析的に解く試みは Ivantsovによってなされた。彼はデンドライトを融点の一定 温度として、成長速度(V)と先端曲率半径(R)の関係を求 めた⁶。その結果、先端曲率半径と熱拡散長さの比であるペ クレ数が過冷度に対して決定できた。すなわち、R・V=一 定が求められたが、これらを一意的に決定することはできな い。つまり、Fig.8に模式的に示すように、両対数でプロット すると勾配が-1の直線になり、この直線上のどこかに解が あることしか示せなかった。

そこでTemkinは、デンドライト先端での曲率に基づく過 冷(=Gibbs-Thomson効果)を考慮して解析を行った⁷⁾。そ の結果、先端曲率半径に最小値が存在することを見出した。 図にこれを書き加えるとFig.8の破線のようになり、成長速 度に最大値*R**が現れることになった。共晶合金などでは最 大成長速度を与える条件で実際の凝固が起こる事例もあるた め、デンドライトについても「最大成長速度の条件」が実際 のデンドライトの成長速度と先端曲率半径を与えると考えら れた。

Huang and Glicksman は透明有機物である純サクシノニ トリルを用いて直接観察を行い、過冷度の関数として、デ ンドライトの成長速度と先端曲率半径の値を精密に測定し た⁸。その結果、実際の成長が起こる条件は、Fig.8の黒丸で 示すように、最大値を示す点から大幅にずれていた。

Nash and Glicksmanはデンドライト先端近傍の曲率は場 所によって異なることを考慮し、デンドライトは等温でない としてTemkinの解の改良を試みた⁹が、やはり実験結果を 説明できなかった。

Oldfield は放物体の針状結晶の数値シミュレーションを 行った¹⁰⁾。彼は Ivantsovの放物体を計算し、場所による曲率 の違いを考慮して成長させると、針状結晶の形態が不安定に なる場合があることを見出した。これに基づき、形態安定性 の条件から、 $[R^2 \cdot V = -c]$ の関係があることを導いた。こ れを Fig.8中の細破線で示すが、 $[R \cdot V = -c]$ の線と一点で 交わり、 $R \ge V$ の解を一意的に与える可能性を示した。しか し、ここでの定数は未確定であったので、やはり実験結果を 説明できなかった。

LangerとMüller-KrumbhaarはOldfieldの研究をさらに進めた¹¹⁾。中立安定(=時間発展も時間縮退も起こらない)な 先端を持つデンドライト成長を論じ、先端曲率半径は中立的 に安定な波長に等しいと考えた。すなわち、純物質の過冷融 液中を成長するデンドライトの熱に関する拡散長さ(α /V) と毛管長さ($\frac{\Gamma}{\Delta H/c_{\phi}}$)の幾何平均とデンドライトの先端曲率 半径の比として、 σ *を定義し、次式を得た。ただし、 α は物 質の熱拡散率、 c_{p} は比熱である。



Fig.8 A schematic view of relationship between growth rate and tip radius of thermal dendrite.

$$R^2 \cdot V = \left(\frac{1}{\sigma^*}\right)^2 \frac{\Gamma}{L/c_p} \cdot \alpha \dots \tag{19}$$

これは $[R^2 \cdot V = -\overline{c}]$ の条件を与え、Oldfield の示した第 二の条件と同じ形式であり、かつ定数を確定したことになっ た。Langer-Müller-Krumbhaarの 解析 は marginal stability (中立安定性) と言われ、 $\sigma^* = 1/2\pi$ とした定数は、中立安定 性定数と呼ばれている。

この条件はGlicksmanらが示した実験結果と極めてよい 一致を示し、長年にわたり不確定であったデンドライト成長 の難問がようやく解けた。今までのところ、すべてのデンド ライトに対して、矛盾するデータは示されておらず、最も確 からしい考え方と認められている。純物質の過冷デンドライ トに対して理論的推論と実験結果がよく合致することが確か められたので、すべての凝固条件に対して本理論が適用され るようになった。

以下では、Kurz-Fisherの取り扱い¹²⁾ に準じて、正の温度 勾配のもとで一方向凝固している合金のデンドライト先端曲 率半径について記述する。

デンドライト先端での溶質濃度分布は模式的にFig.9のように示せる。ここでデンドライト先端での成長方向の物質移動の定常性からGcは次式のように求められる。

$$G_{\rm C} = -\frac{V}{D} C_{\rm L}^* (1-k)$$
(20)

また、デンドライト成長の駆動力は過飽和度(Ω)で表さ れ、以下のように示せる。

$$\Omega = \frac{C_{\rm L}^* - C_0}{C_{\rm L}^* - k C_{\rm L}^*} \quad (21)$$



Fig.9 Solute distribution near the tip of a dendrite at a growth rate of *V*.

これよりデンドライト先端の溶質濃度 (C^{*}_L) は次式となる。

$$C_{\rm L}^* = \frac{C_0}{1 - \Omega(1 - k)} \quad (21')$$

過飽和度については前述した Ivantsov は放物線座標を 使って求め、積分指数関数からなる Ivantsov 関数を定義し たが、近似的には $\Omega = Pe$ とおける。Peはペクレ数 (Péclet Number) であるが、ここでは合金のデンドライトを考えて いるため、(22) 式で定義される溶質ペクレ数である。

$$Pe = \frac{VR}{2D} \tag{22}$$

これを (21') 式に代入し、中立安定性理論から (18) 式の λ_i の値がデンドライトの先端曲率半径となること (すなわ ち、 $\lambda_i = R$) を利用して、 $V \ge R \ge 0$ 関係を求めると最終的に 次のようになる¹²⁾。

$$V = \frac{2D(GR^2 + 4\pi^2\Gamma)}{R^3 pG - 2R^2 pC_0 m + 4\pi^2\Gamma Rp}$$
 (23)

デンドライトが成長する条件では、*R*は小さいために、分 子は*R*²の項を無視でき、分母は*R*³の項は無視でき、さらに Γの項は他と比べて小さいために無視できるため、(23)式 は次のように簡略化できる。

$$R = 2\pi \sqrt{\frac{D\Gamma}{Vk\Delta T_0}} \tag{24}$$

これより、成長速度が大きいほど、凝固温度範囲が広いほ ど(=同一合金系であれば溶質濃度が高いほど)デンドライ ト先端曲率半径は小さくなることがわかる。また、この場合 には先端曲率半径は温度勾配には依存しないことがわかる。 デンドライト先端曲率半径が求められれば、(21')式により デンドライト先端の液相濃度、さらに平衡状態図を利用して デンドライト先端温度を求めることができる¹²⁾。金属系の合 金による実験、透明有機物を用いたモデル実験の結果から、 以上述べた理論モデルの妥当性が確認されている¹³⁾。

3.2 デンドライトの幹の太さ

柱状デンドライトの場合に特に顕著であるが、一次枝の幹 の太さは凝固の比較的初期に決定され、以後ほとんど変化し ない。これは発達する二次枝の付け根 (root) の部分に排出 された溶質がたまり、著しいミクロ偏析部となるために、局 所的に凝固が進行しなくなることが原因と考えられる。これ は二次枝の発達に依存し、したがって、デンドライト先端曲 率半径と対応付けられると考えられるが¹²⁾、あまり報告例は 無いようである。

3.3 二次デンドライトアーム間隔

デンドライト先端の形状は中立安定であるため、形状は変 化しない。しかし、先端から離れるにつれて、例えば法線方 向の温度勾配が小さくなることに対応して組成的過冷却が大 きくなるため、界面形態が不安定化し、界面に凹凸が出現す る。この凸部がデンドライトの二次枝に発達する。初期には 二次枝間隔はほぼ一定であり、デンドライト先端曲率半径の 0.8倍程度といわれている¹⁴。

二次枝は凝固時間の経過に伴い粗大化し、二次枝間隔は 徐々に広くなる。透明有機物を用いて直接観察すると、細い 二次アームが消滅し、太い二次アームが肥大化することによ り進行することが知られている¹⁵⁾。二次枝間隔の増加のメカ ニズムは粒子のオストワルド成長 (Ostwald Ripening) と同様 であり、曲率の違いによる融点差がこの現象の駆動力である。

二次枝の粗大化については、Kattamisらにより、①ある二 次枝が細くなって消滅する、②ある二次枝が短くなって消滅 する、③ある二次枝の根元がくびれて離脱するという、3種 類の物理モデルが提案されている¹⁶⁾。すべての物理モデルに ついて類似した式を導いているが、①については次式が得ら れている。

ここで θ_f は部分凝固時間であり、局所的な凝固開始から終 了までの時間である。すなわち、二次枝間隔は部分凝固時間 の1/3乗に比例する。また、凝固温度範囲(ΔT_0)とその間の 平均冷却速度(CR)との関係から、Kを定数として次式のよ うにも書くことができる。

 $\lambda_2 = K' C R^{-1/3}$

すなわち、λ2は平均冷却速度の-1/3乗に比例することが 示された。これより、λ2を測定してその部位の平均冷却速度 を求めることができる。

【一口メモ7】

ここで用いる冷却速度は凝固温度範囲のものであり、ミク ロ偏析を無視するなら液相線温度~固相線温度の範囲の値で ある。室温までの平均冷却速度ではないことに注意が必要で ある。 Bower 6¹⁷⁾ はAl-4.5mass%Cu合金の部分凝固時間と λ_2 との関係を調査した。0.3s程度から10⁶s以上までの広範囲の凝固時間にわたって、極めてよい直線を示している。彼らの報告している実験式は (27) 式のようである。

 $\lambda_2 = 7.5 \theta_f^{0.39} \dots (27)$

ただし、λ₂はミクロン、θ₁は秒の単位である。べき数はほ ぼ1/3を示しており、(25)式で示したモデルの妥当性を示し ている。また、柱状晶にみられる二次枝も、等軸晶にみられ る二次枝も同一の関係式を示していることから、二次枝はマ クロ組織には依存せず、同じメカニズムで粗大化することを 示している。

鉄鋼材料においては、鈴木らの研究がよく知られており、 0.14%Cから0.88%Cの幅広い鋼種において平均冷却速度とλ₂ との関係を求めている¹⁸。2℃/minの比較的小さな冷却速度 から700℃/minの大きな冷却速度までの実験を行っており、 回帰式として次式のように報告している。

$$\lambda_2 = 770 \cdot CR^{-0.41} \dots (28)$$

ただし、λ₂はミクロン、*CR*は℃/分の単位である。ここで もべき数は-0.41であり、やはり-1/3に近く、Kattamisら のモデルの妥当性を示している。また、0.14%Cから0.88%C までの広範な鋼種において、鋼種依存性も明確ではなく、初 晶の結晶構造および凝固温度範囲に関係なく(26)式が成立 することを示している。

合金系によってλ2の値は異なるので、(26)式のような実 験式を対象合金についてあらかじめ求めておけば、鋳塊の二 次デンドライトアーム間隔を測定することにより、その部位 の凝固温度範囲の冷却速度を推定できる。したがって、鋳造 プロセスの解析が可能となる。

3.4 一次デンドライトアーム間隔

合金を正の温度勾配のもとで一方向凝固させると、デンド ライトがほぼ等間隔に整列して成長する。デンドライト先端 は十分に小さく、互いに十分に離れているので、孤立デンド ライトとして扱える。しかし、二次枝も含めた一次枝は隣接 する一次枝と溶質濃度に関して干渉するために、成長条件に 応じた、適当な間隔が決定される。

λ1の測定は古くから多くなされており¹⁹⁻²³⁾、(29) 式のような実験式で整理されてきた。

Gについてのべき数(m)についてはおおむね一致しており、約-0.5としている例が多い。それに対し、Vについてのべき数(n) は $-0.1 \sim -0.7$ 程度まで大きくばらついており、あまりはっきりとはしていないようである。

一方、理論モデルによる検討については、次に挙げる4つ のモデルが代表的なものである。いずれも、組成的過冷の臨 界条件から十分離れた、デンドライト成長領域について示 す。

(a) Huntはデンドライトの形状をセルのように単純化し、 溶質のマスバランスを満足させるように、λ1の凝固条件依 存性を求め、(30) 式を得た²⁴⁾。ただし、先端形状を半球状 キャップとし、先端曲率半径は最大成長速度の条件で求めら れるとした。

(b) Okamoto and Kishitake は二次デンドライトアームを 板状とし、二次枝の形成する溶質濃度場が λ₁の1/2でぶつか ると考え、(31) 式を得た²²⁾。

(c) Kurz and Fisherは、デンドライトは六方配置を取って
いる回転楕円体と仮定し、その先端曲率半径は (24) 式で求められた*R*、回転楕円体の長径の1/2は凝固温度範囲に対応
すると考え、(32) 式を得た¹²⁾。

(d) Trivediは、Huntモデルの導出で必要なデンドライト
先端曲率半径を中立安定性理論から求め、(33) 式を得た²⁵⁾。
ただし、式中のLは定数で、28である。

$$\lambda_1 = 2\sqrt{2} \left(LDk\Gamma \Delta T_0 \right)^{0.25} V^{-0.25} G^{-0.5} \cdots (33)$$

 λ_1 に関する4つのモデルで、Okamoto-Kishitake モデルは ΔT_0 およびVについてのべき数が他と異なっていることが分 かる。しかし、Vが大きいほど、Gが大きいほど、 ΔT_0 が小さ いほど (= C_0 が小さいほど)、 λ_1 は小さくなる点は一致して いる。この傾向は多くの実験結果とも一致している。

Al-2mass%Cu合金のG=2000K/mの場合について、デン ドライトの成長速度と λ_1 との関係をモデル間で比較したも のをFig.10に示す。計算に用いた具体的な物性値は以下の通 りである⁴。D=3×10⁻⁹m²/s、k=0.14、 ΔT_0 =31.9K、m= -2.6K/wt%、 Γ =2.4×10⁻⁷mK。どのモデルであっても右下 がりの傾向は一致している。しかし、 λ_1 の予測値は大きく 異なっており、同一成長速度で見て数倍の食い違いが見られ



Fig.10 Comparison of 4 models for primary dendrite arm spacing of Al-2 mass%Cu alloy at a temperature gradient of 2000K/m.

る。しかし、① λ1は成長方向に平行か垂直かの組織観察法に 依存して測定値が大きくばらつくこと、② λ1は凝固条件の変 化に対して敏感に応答しないこと、などを考慮すると、モデ ルによる予測値のこの程度のばらつきは許容範囲といえる。 【-ロメモ8】

 λ_1 についてのモデルは、±50%程度の精度と考えておい た方がよく、あくまで傾向を議論するためのものである。ま た、 λ_1 は凝固条件の変化に対してあまり敏感に反応しない ため、実験による決定も、定常性の確認など、十分な注意が 必要である。

【一口メモ9】

凝固条件、冷却条件を推定するのには、 λ_2 を用いるほうが 良いと思われる。一次アーム間隔のadjust機構は未だはっき りしないところはあるが²⁶⁻²⁸⁾、環境変化に対して"鈍い"(= レスポンスが悪い)ことは確かである。それに対して λ_2 は 10^4 K/s程度の冷却速度まで同じ実験式が適用できることが 報告されているので、冷却条件の推定には適している。

【一口メモ10】

ー次枝間隔は凝固が始まる柱状デンドライトの先端で決定 され、凝固中は変化しない。一方、二次枝間隔は凝固中、液相 と接している限り粗大化する。

参考文献

- 1) W.A.Tiller, K.A.Jackson, J.W.Rutter and B.Chalmers : Acta Metall., 1 (1953), 428.
- 2) D.Walton, W.A.Tiller, J.W.Rutter and W.C.Winegard : Trans. Met. Soc. AIME, 203 (1955), 1023.
- W.W.Mullins and R.F.Sekerka : J. Appl. Physics, 35 (1964), 444.

- 4) W.Kurz and D.J.Fisher : Fundamentals of Solidification, Trans. Tech. Publications, Aedermannsdorf, Switzerland, (1992), 45.
- 5) J.A.Dantzig and M.Rappaz : Solidification, EPFL Press, Lausanne, Switzerland, (2009), 312.
- 6) G.P.Ivantsov: Doklady Akademii Nauk SSSR, 58 (1947), 567.
- 7) D.E.Temkin: Doklady Akademii Nauk SSSR, 132 (1960), 1307.
- S.-C.Huang and M.E.Glicksman Acta Metall., 29 (1981), 717.
- 9) G.E.Nash and M.E.Glicksman : Acta Metall., 22 (1974), 1283.
- 10) W.Oldfield : Mater. Sci. and Eng., 11 (1973) , 211.
- 11) J.S.Langer and H.Müller-Krumbhaar : Acta Metall., 26 (1978) , 1681.
- 12) W.Kurz and D.J.Fisher : Acta Metall., 29 (1981), 11.
- 13) H.Esaka and W.Kurz : J. Cryst. Growth, 72 (1985) , 578.
- 14) S.-C.Huang and M.E.Glicksman: Acta Metall., 29 (1981), 701.
- K.A.Jackson, J.D.Hunt, D.R.Uhlmann and T.P.Seward, III: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), 149.
- 16) T.Z.Kattamis, J.C.Coughlin and M.C.Flemings : Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967) , 1504.

- 17) T.F.Bower, H.D.Brody and M.C.Flemings : Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966) , 624.
- A.Suzuki, T.Suzuki, Y.Nagaoka and Y.Iwata : J. Jpn. Inst. Metall., 32 (1968), 1301.
- A.Suzuki and Y.Nagaoka: J. Jpn. Inst. Metall., 33 (1969), 658.
- 20) H.Jacobi and K.Schwerdtfeger : Metall. Trans., 7A (1976), 811.
- 21) K.P.Young and D.H.Kirkwood : Metall. Trans., 6A (1975) , 197.
- 22) T.Okamoto and K.Kishitake : J. Crsyt. Growth, 29 (1975), 137.
- 23) C.M.Klaren, H.D.Verhoeven and R.Trivedi : Metall. Trans., 11A (1980) , 1853.
- 24) J.D.Hunt : Solidification and Casting of Metals, The Metals Society, (1979) , 3.
- 25) R.Trivedi : Metall. Trans., 15A (1984) , 977.
- 26) S.Park, H.Esaka and K.Shinozuka : J. Jpn. Inst. Metall., 76 (2012), 189.
- 27) S.Park, H.Esaka and K.Shinozuka : J. Jpn. Inst. Metall., 76 (2012) , 197.
- 28) S.Park, H.Esaka and K.Shinozuka : J. Jpn. Inst. Metall., 76 (2012), 240.

(2013年6月24日受付)