合金のデンドライト成長 — LKT モデルとフェーズフィールドモデル —

鈴木 俊夫*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 58, No. 1 (2008), pp. 33-37

Dendrite growth of alloys—LKT model and phase-field model—

Toshio SUZUKI*

Keywords: dendrite, alloys, LKT model, phase-field model, stability

1. はじめに

合金のマイクロ組織はマクロ組織を形成するとともに、ミクロ偏析やマクロ偏析の形成に強く関連し、最終的な鋳物や鋳片の機械的性質を決定する重要な要因である。デンドライト成長はこのマイクロ組織の基本的サイズや形態を決定する基本であり、凝固現象の基礎とも言える。また、その形態の複雑さは科学的好奇心を刺激し、古くから実験、理論の両面から研究されてきた。応用面からはミクロ偏析の領域単位となるデンドライト2次アーム間隔と凝固条件の関係の報告が契機になり、さまざまな合金系のマイクロ組織が検討され、デンドライトアーム間隔や第2相晶出粒子径と冷却速度の関係が求められてきた。また、理論面からは組成的過冷却による界面安定性の取扱いは摂動理論に進化し、凝固現象の理解は深まった。また、透明有機物の直接観察実験はデンドライト成長に対する多くの知見を与えてきた。その結果として提案された中立安定性仮説は、応用分野で重要な一方向凝固デンドライトに適用され、KGTモデル¹⁾やLKTモデル²⁾へと発展していく。これらのモデルは、デンドライト1次、2次アーム間隔予測、共晶相の競合成長、準安定相/安定相の成長相選択といった新たな組織予測、セルラオートマトン法などの数値組織予測^{3),4)}に必要なデンドライト成長速度推定などに広く用いられている。一方で、デンドライト先端安定性は線形解析、非線形解析、可解性理論などによる研究を通じてより深く理解され、フェーズフィールドモデル^{5),6)}の解析によりその詳細を検討できる段階に至っている。しかし、応用分野で広く用いられてきたLKTモデルの意味が深く検討されることはなかった。そこで本稿では、LKTモデルをフェーズフィールド解析結果と比較することにより、その意味を再考することとした。

2. 自由デンドライト成長の解析モデル

デンドライトの解析モデルは過冷却融液からの自由デンドライト成長を中心に進められてきた。一般に、合金融液の過冷却度 ΔT は $(\Delta T = T_L - T_\infty)$ 、 T_L は液相線温度、 T_∞ は過冷却液温

度)、熱移動駆動力としての熱的過冷却 ΔT_t 、溶質移動駆動力としての溶質過冷却 ΔT_C 、Gibbs-Thomson効果による曲率過冷却 ΔT_R 、界面駆動力としての動的過冷却 ΔT_k の和として表される⁷⁾。

$$\Delta T = \Delta T_t + \Delta T_C + \Delta T_R + \Delta T_k \quad (1)$$

$$\Delta T_R = \Gamma K = \frac{\sigma T_M}{\Delta H} \frac{2}{\rho} \quad (1a)$$

$$\Delta T_k = \frac{V}{\mu_0} \quad (1b)$$

ここで、 K は界面の曲率、 σ は固液界面エネルギー、 T_M は融点、 ΔH は体積当たりの融解のエンタルピー、 ρ は先端曲率半径、 V は成長速度、 μ_0 は線形カイネティック係数、 $\Gamma (= \sigma / \Delta s)$ (Δs は融解のエントロピー)はGibbs-Thomson係数である。なお、通常の凝固条件では動的過冷却は無視できるので、各過冷却度は図1に示すような関係として整理できる。Ivantsovは純金属の過冷却融液中を定常成長する熱デンドライト (thermal dendrite) の形状を回転放物面と仮定し、界面温度を融点として解析解を求めている⁸⁾。このIvantsovの解はKGTモデル、LKTモデルに用いられるので、少し詳しく紹介しよう。

まず、デンドライト成長は熱拡散により支配されるので、その熱伝導方程式を回転放物面座標 (α, β, θ) により書き換える。形状の軸対称性から場は θ に依存しないとすると、次式が得られる。

$$\frac{\partial^2 T}{\partial \alpha^2} + \left(\frac{1}{\alpha} + 2P\alpha \right) \frac{\partial T}{\partial \alpha} + \frac{\partial^2 T}{\partial \beta^2} + \left(\frac{1}{\beta} - 2P\beta \right) \frac{\partial T}{\partial \beta} = 0 \quad (2)$$

ここで、 ρ は $\alpha=1$ を界面とした場合の先端曲率半径、 P はペクレ数 $P (= \rho V / 2a)$ 、 a は温度伝導度、 $a = \kappa / C$ 、 κ は熱伝導率、 C は体積当たりの比熱)である。ここで界面温度を一定 $(T = T_M)$ と仮定し、温度場は β に依存しないとすると、次式となる。

* 東京大学大学院工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)。Graduate School of Engineering, The University of Tokyo (7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656). E-mail: suzuki@material.t.u-tokyo.ac.jp
 受付日: 平成19年9月10日 受理日: 平成19年11月3日

図1 合金デンドライト先端前方の場合と過冷度
(a) 温度分布, (b) 溶質分布, (c) 過冷度分布

$$\frac{d^2T}{d\alpha^2} + \left(\frac{1}{\alpha} + 2P\alpha \right) \frac{dT}{d\alpha} = 0 \quad (3)$$

この方程式に対し境界条件 $T(1) = T_M$, $T(\infty) = T_\infty$ を満足する Ivantsov の解は、積分指数関数 $E_1(z)$ を用いた次式で表される。

$$T(\alpha) = (T_M - T_\infty) \frac{E_1(P\alpha^2)}{E_1(P)} + T_\infty \quad (4)$$

$$E_1(z) = \int_z^\infty \frac{\exp(-u)}{u} du = -E_1(-z) \quad (4a)$$

$$\frac{dE_1(z)}{dz} = -\frac{e^{-z}}{z} \quad (4b)$$

この解に先端でのエネルギー保存条件, $-(\kappa/\rho)(dT/d\alpha)|_{\alpha=1} = \Delta H V$ (ΔH は体積当たり潜熱), を適用すると,

$$\Delta T_t = \frac{\Delta H}{C} I_V(P) \quad (5)$$

$$I_V(P) = Pe^P E_1(P) \quad (5a)$$

が得られる。なお、関数 $I_V(z)$ は Ivantsov 関数と呼ばれている。

合金のデンドライトの成長は主として溶質拡散に支配されるので、固相中の溶質拡散を無視し、界面を等濃度とすれば、Ivantsov の解が適用できる。合金の初期溶質濃度を C_0 、先端の溶質濃度を C_L^{tip} とすると、液相の溶質濃度分布は次式となる。

$$C_L(\alpha) = (C_L^{\text{tip}} - C_\infty) \frac{E_1(P_D\alpha^2)}{E_1(P_D)} + C_0 \quad (6)$$

ここで、 P_D は溶質ペクレ数で $P_D = \rho V / 2D$ (D は拡散係数)。

この解に対し先端での保存則, $-(D/\rho)(dC_L/d\alpha)|_{\alpha=1} = C_L^{\text{tip}}(1-k)V$ (k は平衡分配係数), を適用すると,

$$C_L^{\text{tip}} - C_0 = C_L^{\text{tip}}(1-k)I_V(P_D) \quad (7)$$

が得られる。ここで、 $\Delta T_C = m(C_L^{\text{tip}} - C_0)$ (m は液相線温度勾配) であるので、凝固温度範囲 $\Delta T_0 = mC_0(1-k)/k$ を用いて整理すると次式が得られる。

$$\Delta T_C = \frac{k\Delta T_0 I_V(P_D)}{1 - (1-k)I_V(P_D)} \quad (8)$$

なお、KGT モデル、LKT モデルは界面を等温、等濃度とした Ivantsov の解に、先端における曲率過冷と動的過冷を加え、全過冷度を次式としている。

$$\Delta T = \frac{\Delta H}{C} I_V(P) + \frac{k\Delta T_0 I_V(P_D)}{1 - (1-k)I_V(P_D)} + \frac{2\Gamma}{\rho} + \frac{V}{\mu_0} \quad (9)$$

3. デンドライト先端の安定性

デンドライト成長の解析解は、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た。しかし、(5) 式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独立して求めることができない。そこで、曲率過冷を導入した次の修正 Ivantsov の解に対し、

$$\Delta T = \frac{\Delta H}{C} I_V(P) + \frac{2\Gamma}{\rho} \quad (10)$$

最大成長速度の仮定を用いれば、デンドライト成長速度と過冷度の関係が一意に求められる。これにより実験結果が説明できれば自由デンドライトの取扱いは決着する。しかし、Huang と Glicksman⁹⁾ が低過冷度で測定したサクシノニトリルデンドライトの成長速度と先端曲率半径は、図2に示すように、最大成長速度の仮定を用いた予測と大きく異なり、過冷度によらず $\rho^2 V = \text{const.}$ の関係を示していた。この結果に対し、さまざまな先端安定条件が検討されたが、「先端を不安定化する駆動力としての拡散と安定化する毛管力の釣り合いにより安定成長条件が決まる。」という Langer と Mueller-Krumbhaar¹⁰⁾ の中立安定仮説の提案により最終的に決着する。

Langer と Mueller-Krumbhaar は、Mullins と Sekerka¹¹⁾ の安定性解析による平滑界面の最大安定波長 λ_s が、熱拡散長 $l_t = 2a/V$ と毛管長 $d_0 = \sigma T_M C / \Delta H^2 = \Gamma / \Delta$ (Δ は規格化過冷度 1 ($\Delta H/C=1$)) の幾何平均に比例することから、

$$\lambda_s = 2\pi\sqrt{l_t d_0} \quad (11)$$

とし、この波長と先端曲率半径の比として次式の安定化パラメータ σ^* を定義した。

$$\sigma^* \equiv \frac{\lambda_s^2}{\rho^2} = \frac{l_t d_0}{\rho^2} \quad (12)$$

また、彼らはデンドライト成長を記述する線形積分方程式を数値的に求め、固有値解析により $\sigma^* = 0.025 \pm 0.007$ を得ている。この値は (12) 式で安定成長デンドライトの先端曲率半径が安定最大波長に等しいとした場合に一致することを示した。

図2 サクシノニトリルにおける過冷 dendrait の先端曲率半径と成長速度の関係。実験値は修正 Ivantsov の解に最大成長速度の仮定を適用した予測値と大きく異なっていた。

$$\sigma^* = \frac{1}{4\pi^2} \approx 0.0253 \quad (13)$$

また、この結果はサクシノニトリルの実験値の 0.0195 に十分近く、確定した値と見なされてきた。

Kurz と Fisher¹²⁾ は、一方向凝固合金 dendrait 成長に中立安定仮説を適用し、平滑界面の最大安定波長 λ_s を先端曲率半径として、次式を提案した。

$$\rho = \lambda_s = 2\pi \left(\frac{\Gamma}{mG_c - G} \right)^{1/2} \quad (14)$$

ここで、 G_c, G は図 1(c) に示す先端の実効溶質濃度勾配、実効温度勾配であり、それぞれ (6) 式、(4) 式より求められる。(14) 式を書換え、整理すると、KGT モデルにおける安定化パラメータと成長条件の関係として、

$$V\rho^2 \left(\frac{k\Delta T_0}{\Gamma D} \right) \left(\frac{C_L^{\text{tip}}}{C_0} \right) + V\rho^2 \left(\frac{\Delta H/C}{2\Gamma a} \right) \frac{1}{\beta} = \frac{1}{\sigma^*} \quad (15)$$

が得られる。なお、上式の β は固相、液相の熱伝導率の差を表す関数、 $\beta = 0.5(1 + \kappa_s/\kappa_L)$ として定義され、通常は 1 とされる。また、LKT モデルでは、成長速度が大きく、ペクレ数が增大する場合には実効勾配補正関数 ξ_c, ξ_L が導入され、(17) 式は次のように修正される。

$$V\rho^2 \left(\frac{k\Delta T_0}{\Gamma D} \right) \left(\frac{C_L^{\text{tip}}}{C_0} \right) \xi_c + V\rho^2 \left(\frac{\Delta H/C}{2\Gamma a} \right) \frac{1}{\beta} \xi_L = \frac{1}{\sigma^*} \quad (16)$$

$$\xi_L = 1 - \left(\frac{1}{1 + 1/\sigma^* P_L^2} \right)^{1/2} \quad (16a)$$

$$\xi_c = 1 - \frac{2k}{(1 + 1/\sigma^* P^2)^{1/2} - 1 + 2k} \quad (16b)$$

ここで、合金系での溶質拡散長を $l_D = 2D/V$ 、毛管長を $d_0 = \Gamma/\Delta T_0$ とすると、溶質拡散成長および熱拡散成長に対する安定化パラメータが定義できる。

$$\sigma_D^* = \frac{l_D d_0}{\rho^2} \quad (17)$$

$$\sigma_T^* = \frac{ld_0}{\rho^2} \quad (18)$$

これらを用いて (16) 式を書換えると $\sigma_D^*, \sigma_T^*, \sigma^*$ の関係として、

$$\frac{2}{\sigma_D^*} \left(\frac{C_L^{\text{tip}}}{C_0} \right) k\xi_c + \frac{1}{\sigma_T^*} \xi_L = \frac{1}{\sigma^*} \quad (19)$$

が得られる。ここで、 σ^* は定数となることに注意しよう。また、成長速度とペクレ数が小さければ $\xi_c \approx 1, \xi_L \approx 1, C_L^{\text{tip}} \approx C_0/k$ と近似できるので、(19) 式は次式となる。

$$\frac{2}{\sigma_D^*} + \frac{1}{\sigma_T^*} = \frac{1}{\sigma^*} \quad (20)$$

これより、熱 dendrait、熱拡散を無視した溶質 dendrait (solutal dendrite) では、

$$\sigma_T^* = \sigma^* \quad (21)$$

$$\sigma_D^* = 2\sigma^* \quad (22)$$

となることがわかる。

4. LKT モデルとフェーズフィールドモデル

前述のように LKT モデルは、界面形状を回転放物体、界面温度を等温・等濃度と仮定した Ivantsov の解に対し、安定化パラメータに $1/4\pi^2$ の値を用いるモデルである。実際にこのモデルにより成長速度と過冷度の関係を求めるには、ペクレ数と成長速度を与え、これに対応する先端曲率半径を (16) 式から決定し、それぞれの値を (9) 式に代入すれば過冷度が求められる。したがって、安定化パラメータは成長速度と過冷度の関係を一意に決める不可欠な値となっている。Kurz と Fisher の報告以来、その値として $1/4\pi^2$ が広く用いられてきたが、次に述べるように先端安定性の理論解析結果との齟齬も生じている。

一方、非線形安定解析や可解性解析などの手法による dendrait 成長安定性は詳細な研究が続けられ、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、安定化パラメータは異方性強さ v の $7/4$ 乗に依存することなどが示されてきた^{13),16)}。また、フェーズフィールドモデルの完成により容易に安定化パラメータが求められ、その報告例も増えている。図 3 にこれまでに報告されている安定化パラメータと異方性強さの関係を整理して示す。なお、図中の実線はすべてのデータの近似式を示している^{5),14)~17)}。

$$\sigma^* = 122 \cdot v^{7/4} \quad (23)$$

なお、理論解析では動的過冷を無視した条件で安定化パラメータを求める必要がある。初期のフェーズフィールドモデルでは動的効果は無視した条件での解析は困難であったが、漸近解析パラメータを用いた Karma と Rappel のフェーズフィールドモデル⁵⁾、Kim らの合金モデル⁶⁾ がこれを可能にした。これにより可解性理論等との比較によりフェーズフィールド解析の妥当性が確立された。

界面エネルギーの異方性強さは実験や数値計算により求められるが、有機物で 0.005~0.05、金属で 0.15~0.03 と、その

図3 フェーズフィールド解析, 境界要素法で求められた界面エネルギーの異方性強さと安定化パラメータの関係。実線はすべてのデータに対する近似曲線を表す。

図4 3次元フェーズフィールドモデルで求めた Al-4.5mass%Cu 合金の界面形状と濃度分布。破線は求めた先端曲率半径を持つ放物線を表す。

値はばらついている^{18),19)}。また, 有機物の安定化パラメータはデンドライト成長の直接観察により決定され, おおむね 0.0195~0.027 の値である²⁰⁾。これらの結果は必ずしも (23) 式と一致しない。このような差異の理由として, 先端曲率半径の求め方が挙げられる。フェーズフィールド解析などで求めたデンドライト先端形状は回転放物体からずれている。しかし, 実験では界面形状を回転放物体と仮定して形状フィッティングより先端曲率半径を求める。先端曲率半径は曲面の2階微分に依存するため, 形状を仮定した実験と解析の結果は一致しない。一例として, 3次元フェーズフィールド解析で求めた Al-4.5mass%Cu 合金の溶質デンドライト先端形状を図4に示す。図中の円は解析で求めた先端曲率半径を持つ円を示し, 破線は同じ曲率半径を持つ放物線を示している。図からわかるように, 先端形状は放物線より広がった形状を示し, これを放物線と近似すると曲率半径を過大評価することになる。

このように考えると, 「フェーズフィールドモデルと LKT モデルの予測はどのような関係にあるのか?」という疑問がわく。実際に Al-4.5mass% 合金系の3次元フェーズフィールド解析を行い, 安定化パラメータを求めた結果を図5に示す¹⁷⁾。安定化パラメータの値は過冷度によらず約 0.52 である。この解析では界面エネルギーの異方性強さを 0.03 と仮定

図5 異方性強さを 0.03 としてフェーズフィールド解析により求めた Al-4.5mass%Cu 合金の安定化パラメータと過冷度の関係。

図6 Al-4.5mass%Cu 合金における無次元化過冷度と無次元化成長速度の関係。○記号はフェーズフィールド解析の結果, 実線は安定化パラメータを $1/2\pi^2$ とした LKT モデルの結果を表す。

しており, 溶質デンドライトの安定性パラメータは (23) 式の値の2倍の 0.53 となる。これは解析結果とも一致する。この値を LKT モデルに適用した場合には, フェーズフィールド解析結果に比べ大きな成長速度となる。しかし, (22) 式に従って安定化パラメータの値を $1/4\pi^2$ の2倍として成長速度と過冷度の関係を求めると, 図6に示すように LKT モデルとフェーズフィールド解析結果はほぼ一致する^{17),21)}。このような一致は偶然ではなく, 類似した結果が Ramirez と Beckermann²²⁾ によっても報告されている。彼らは合金系の3次元フェーズフィールド解析により求めた界面形状を回転放物体に近似して先端曲率半径を求め, (18) 式より安定性パラメータを決定している。その値は約 0.058 と $1/2\pi^2$ にほぼ等しい。2つのフェーズフィールド解析で異なる安定化パラメー

タが得られる理由は先端曲率半径の求め方にあるとすれば、図6の結果とも一致することになる。

これらの点を総合すると、溶質デンドライトの場合には界面を等濃度で回転放物体形状という仮定が極めてよい近似になっていることがわかる。合金デンドライトの成長は主として溶質拡散に支配され、動的効果も無視できる。界面安定性が界面エネルギーと拡散により決定される点は純金属の場合と同様である。しかし、先端近傍の溶質等濃度線が界面と交差するような状況であれば、界面に沿った拡散が生じ、等濃度線とのずれを小さくする方向に界面は変形する。その結果として、界面形状はもっとも自然な回転放物体（あるいは回転双曲体）に近づく。また、界面エネルギー異方性の寄与は溶質移動の自由度により緩和されることがその変化を加速する。したがって、異方性のない放物体界面としての熱デンドライトに対して Langer と Mueller-Krumbhaar が求めた $1/4\pi^2$ を σ^* とし、溶質デンドライトでは安定性パラメータをその2倍の値とした LKT モデルの結果がフェーズフィールド解析とほぼ一致することは自然である。このような考察は厳密さには欠くが、LKT モデルの理解には役立つ。なお、純金属のデンドライト成長では、固相の熱伝導の寄与により上の近似が必ずしも成り立たない点に注意が必要である。

5. おわりに

以上、合金のデンドライト成長に対する LKT モデルを再考してきた。先端形状が回転放物体に近似できるとする Papapetrou の報告以来 70 年余り、さまざまな数値解析手法の発達によりその詳細の検討が可能となり、わずかな界面エネルギー異方性が持つ先端安定成長に対する役割や先端安定性の意味が明らかになってきた。しかし、マクロ的に見ると、

これまでのデンドライト成長に関する知見の多くは十分な意味を持ち、応用分野で幅広く用いられてきた KGT モデル、LKT モデルもそれなりの正しさを持つことが確認できる。長々とお読みいただいた読者には、「KGT モデル、LKT モデルは結構正しいのだ。」というのでは少々拍子抜けかもしれないが、日頃使っているモデルを再考する機会も必要と、ご容赦願いたい。

参 考 文 献

- 1) W. Kurz, B. Giovanola and R. Trivedi: Acta Metall., **34** (1986), 823.
- 2) J. Lipton, W. Kurz and R. Trivedi: Acta Metall., **35** (1987), 957.
- 3) M. Rappaz and C. A. Gandin: Acta Metall. Mater., **41** (1993), 345, and **42** (1994), 2223.
- 4) M. F. Zhu and C. P. Hong: ISIJ International, **41** (2001), 436.
- 5) A. Karma and W. J. Rappel: Phys. Rev. E, **57** (1998), 4323.
- 6) S. G. Kim, W. T. Kim and T. Suzuki: Phys. Rev. E, **60** (1999), 7186.
- 7) G. F. Bolling and W. A. Tiller: J. Appl. Phys., **32** (1961), 2587.
- 8) G. P. Ivantsov: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **58** (1947), 567.
- 9) H.-C. Huang and M. E. Glicksman: Acta Metall., **29** (1981), 701.
- 10) J. S. Langer and H. Mueller-Krumbhaar: Acta Metall., **26** (1978), 1681.
- 11) W. W. Mullins and R. F. Sekerka: J. Appl. Phys., **33** (1963), 32323, and **34** (1964), 323.
- 12) W. Kurz and D. J. Fisher: Acta Metall., **29** (1981), 11.
- 13) A. Barbieri and J. S. Langer: Phys. Rev. A, **39** (1989), 5314.
- 14) K. Oguchi and T. Suzuki: ISIJ Int., **47** (2007), 227.
- 15) H. Kasajima and Ms. Thesis: The University of Tokyo, (2004).
- 16) Y. Saito, G. Goldbeck-Wood and H. Mueller-Krumbhaar: Phys. Rev. A, **38** (1988), 2148.
- 17) K. Oguchi, and T. Suzuki: Mater. Trans., **48** (2007), 2280.
- 18) R.E. Napolitano, S. Liu and R. Trivedi: Interface Sci., **10** (2002), 217.
- 19) M. Asta, J. J. Hoyt and A. Karma: Phys. Rev. B, **66** (2002), 100101^{*}.
- 20) R. Trivedi and W. Kurz: Int. Mater. Rev., **39** (1994), 49.
- 21) K. Oguchi and T. Suzuki: ISIJ Int., **47** (2007), 1432.
- 22) J. C. Ramirez and C. Beckermann: Acta Mater., (2005), 1721.