柱状デンドライト成長中の 一次デンドライトアーム間隔の均一化

朴 相 漢* 江 阪 久 雄 篠 塚 計

防衛大学校機能材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 76, No. 3 (2012), pp. 197-202
© 2012 The Japan Institute of Metals

Equalization of Primary Dendrite Arm Spacing during Growth of Columnar Dendrite

Sang Han Park*, Hisao Esaka and Kei Shinozuka

Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy of Japan, Yokosuka 239-8686

In this study, the mechanism of equalization for λ_1 has been investigated using succinonitrile-1.0 mass% water alloy. Approximately 15 columnar dendrites have been observed and the maximum and the minimum value of λ_1 (λ_1^{Max} and λ_1^{Min} , respectively) have been characterized. It is found that λ_1^{Max} decreased and λ_1^{Min} increased with time, i.e., the tip of primary arm grow to the region of wide from region of narrow of dendrite arm spacing. And also, Local primary arm spacings are gradually equalized due to propagation of position of primary trunk. The time necessary for the equalization for λ_1 is found to be longer than that of the process for adjusting dendrite tip radius and the change in λ_1 due to branching or over growth. This may suggest that solutal filed in the interdendritic region plays and important role for equalization for λ_1 .

(Received October 4, 2011; Accepted November 25, 2011; Published March 1, 2012)

Keywords: equalization, unidirectional solidification, dendrite, primary arm spacing, growth velocity, steady state

1. 序 論

一般に溶融金属を鋳型に鋳造すると、表層から内部にかけて組織形態およびサイズが変化する。温度勾配や成長速度は徐々に変化し、解析が困難であるため、前報¹⁾では温度勾配を一定として成長速度を急激に変化させた場合の組織形態の変化、特に一次デンドライトアーム間隔(λ_1)の変化について実験的に論じた。その中で、 λ_1 の調整機構として、間隔が広がる場合には成長の停止、間隔が狭まる場合には枝分かれが主として作用することを述べた。さらにデンドライト一次枝本数の増減が起こらなくなっても、 λ_1 の均一化が生じることを指摘した。 λ_1 が成長中に徐々に均一化することは従来からほとんど知られておらず²⁻⁸⁾、その詳細メカニズムについても不明である。

本研究では均一化メカニズムを解明するために、平滑界面とした状態から、一定な速度で成長を開始した時、定常的な λ_1 が形成されるまでの間に見られる λ_1 の均一化現象について詳細に検討した。

2. 実験方法

用いた実験装置は前報¹⁾に述べたとおりであり、透明有機

物の一方向凝固のその場観察が可能な装置である。2.7 K/mmの温度勾配になるように調節したステージ上にサクシノニトリル-1.0 mass% H₂O合金を封入した50 mm幅×200 mm長のガラスセルを静置した¹⁾。固液界面が平滑になってから30分以上保持し、液相中の溶質濃度の均一化を測った。その後、Fig. 1に表示した V_1 の速度でガラスセルの移動を開始した。ガラスセルの移動開始を $\tau=0$ sとし、固液界面の形態変化、特に個々の λ_1 の変化に着目して直接観察を行った。 V_1 の値にも依存するが、10本から15本の一次デンドライトアームを観察し、その中の最大値(λ_1^{Max})および最小値(λ_1^{Min})を測定した。また、それらの差として $\Delta\lambda_1$ を定

Fig. 1 Change of growth velocity performed in this study.

* 防衛大学校大学院生 (Graduate Student, National Defense Academy of Japan)

義し, λ_1 のばらつきあるいは均一性の評価指標とした. なお, 低倍率の対物レンズによる広範囲の観察を目的としたため, λ_1 の測定誤差は $\pm 16 \mu\text{m}$ であった.

3. 実験結果

3.1 固液界面形態と λ_1 の変化

$V_1 = 20 \mu\text{m/s}$ とした EXP.2 の場合の固液界面近傍の形態の経時変化を Fig. 2 に示す. $\tau = 120 \text{ s}$ での形態を見るとガ

ラスセル移動直後には平滑界面上に波長の短い, 多くの摂動があったことがわかる. しかし, これらは $300 \mu\text{m}$ 程度の成長の間に競合を経て優勢なデンドライトが選択された. この時点では λ_1 については A, B, C に見られるように大きくばらついていた. 図示した視野内には 16 本の一次アームが見られるが, その中の λ_1^{Max} と λ_1^{Min} は B の部位で見られ, それぞれの値は $384 \mu\text{m}$ と $138 \mu\text{m}$ であった. 以後も A, B, C の部分を追跡し, これらの間隔の経時変化について述べる. $\tau = 190 \text{ s}$ では A, C での λ_1 および B 部位での λ_1^{Max} は小さく

Fig. 2 Variation of primary arm spacing with time observed in EXP. 2. ($V = 20 \mu\text{m/s}$)

Fig. 3 Variation of primary arm spacing with time observed in EXP. 3. ($V = 30 \mu\text{m/s}$). The arrow indicates the points where the new primary dendrite arm formed.

なった．一方，B 部位での λ_1^{Min} は大きくなった．この時点の λ_1^{Max} と λ_1^{Min} は $340\text{ }\mu\text{m}$ と $176\text{ }\mu\text{m}$ であり， λ_1 のばらつきは少なくなった． $\tau=330\text{ s}$ ではまだ少しばらつきは残存するが， $\tau=610\text{ s}$ から $\tau=1080\text{ s}$ までの B 部位ではそれぞれ $276\text{ }\mu\text{m}$ と $246\text{ }\mu\text{m}$ であり，ほぼ均一になったとみなせる．

$V_1=30\text{ }\mu\text{m/s}$ とした EXP.3 の部分の固液界面近傍の形態の経時変化を Fig. 3 に示す．注目した部位を A～C として示す． $\tau=80\text{ s}$ では A 部位で λ_1^{Max} が得られ，B 部位で λ_1^{Min} が得られた．具体的には λ_1^{Max} は $369\text{ }\mu\text{m}$ ， λ_1^{Min} は $123\text{ }\mu\text{m}$ であった．以後もこれらの部位を追跡して観察した． $\tau=140\text{ s}$ では $\tau=80\text{ s}$ より A 部位の λ_1^{Max} は小さくなり，B 部位の λ_1^{Min} は大きくなったと認められる．A 部位，B 部位の差は徐々に小さくなり， $\tau=300\text{ s}$ では $\tau=80\text{ s}$ での差よりもかなり小さい． $\tau=615\text{ s}$ では $\tau=572\text{ s}$ で発生した新しい一次枝のために，C 部位において λ_1^{Min} は $123\text{ }\mu\text{m}$ となった． $\tau=572\text{ s}$ で新しく発生した一次枝の $\tau=300\text{ s}$ における部位は $\tau=300\text{ s}$ の写真中に矢印で示した．他の部分と比較して，特に一次枝間隔が広いわけではなく，特筆すべき事項は見当たらない．C 部位に注目すると $\tau=675\text{ s}$ ， $\tau=950\text{ s}$ と時間が経過するにつれて， λ_1 が大きくなり， $\tau=950\text{ s}$ では，C 部位で λ_1^{Min} は $230\text{ }\mu\text{m}$ ，A 部位で λ_1^{Max} は $261\text{ }\mu\text{m}$ であった． λ_1 は新たな一次枝の発生により一時的に変動したが，最終的には λ_1 は均一化したとみなせる．

3.2 λ_1^{Max} と λ_1^{Min} の変化および $\Delta\lambda_1$

$V_1=20\text{ }\mu\text{m/s}$ とした EXP.1 の場合に得られた λ_1^{Max} と λ_1^{Min} の経時変化を Fig. 4 に示す．成長が続くと λ_1^{Max} は一様に小さくなり， λ_1^{Min} は一様に大きくなった． $\tau=1000\text{ s}$ 以後では λ_1^{Max} と λ_1^{Min} の差は $30\text{ }\mu\text{m}$ であった．測定誤差が $\pm 16\text{ }\mu\text{m}$ であることを考慮すると λ_1 はほぼ均一になったと判断できる．

$V_1=30\text{ }\mu\text{m/s}$ とした λ_1^{Max} と λ_1^{Min} の経時変化を Fig. 5 に示す．成長が続くと λ_1^{Max} は徐々に小さくなり， $\tau=900\text{ s}$ になると一定になった． λ_1^{Min} は初期段階では上昇したが Fig. 3 に示したように途中で新しい一次枝が発生したために，一旦急に減少した．しかし，その後は一様に上昇した． $\tau=1000\text{ s}$ 以後で λ_1^{Max} と λ_1^{Min} の差は $35\text{ }\mu\text{m}$ 程度であり， λ_1 はほぼ均

一になったと判断できる． $\tau=615\text{ s}$ から $\tau=900\text{ s}$ においては λ_1^{Max} の減少量は $15\text{ }\mu\text{m}$ であったのに対し， λ_1^{Min} の増加量は $92\text{ }\mu\text{m}$ であった． λ_1 がほぼ均一化した時点で新しい一次枝が発生した場合に対応すると思われるが，他の変化と比較して急激であったと言える．

五つの水準で行った全実験の λ_1^{Max} の経時変化を Fig. 6 に示す．すべての実験水準において λ_1^{Max} の値は一様に小さくなる．一定になるまでに要する時間は $600\sim 900\text{ s}$ の間であり，成長速度による依存性は明確ではなかった．また，一定値になった後の λ_1^{Max} の値は V_1 が大きい方が小さい傾向が認められた．

同様に五つの水準で得られた λ_1^{Min} の経時変化を Fig. 7 に示す．すべての実験水準において λ_1^{Min} は大きくなり，最終的には一定値を示す．一定になるまでに要する時間は $600\sim 1200\text{ s}$ であるが，成長速度による依存性は λ_1^{Max} と同様に明確ではなかった．また，一定値に達した以後の λ_1^{Min} は V_1 が大きい方が小さい傾向が認められた．なお，Fig. 5 に示した EXP.3 のように途中で新しい一次枝が発生して λ_1^{Min} が大きく変化したのは今回の実験の範囲内ではこの一例のみであった．

λ_1^{Max} と λ_1^{Min} の差を $\Delta\lambda_1$ と定義してその経時変化を Fig. 8

Fig. 5 Variation of maximum and minimum primary arm spacing with time found in EXP. 3. ($V=30\text{ }\mu\text{m/s}$)

Fig. 4 Variation of maximum and minimum primary arm spacing with time found in EXP. 2. ($V=20\text{ }\mu\text{m/s}$)

Fig. 6 Variation of the maximum primary arm spacing with time.

Fig. 7 Variation of the minimum primary arm spacing with time.

Fig. 8 Variation of the difference in λ_1^{Max} and λ_1^{Min} ($\Delta\lambda_1$) with time.

に示す．すべての実験水準で、 $\Delta\lambda_1$ は成長と共に小さくなり、0に漸近することがわかる．そして、 $\Delta\lambda_1$ は V_1 が小さい方がどの時点で見ても大きい傾向が認められ、低成長速度ほど $\Delta\lambda_1$ が0に近づくのには長時間を要することが明確になった．

4. 考 察

4.1 λ_1 の均一化のメカニズム

4.1.1 組織形態変化に要する時間

前報で述べたが、成長速度の変化に応じて、デンドライト先端曲率半径や主軸の太さは早くレスポンスする．それに比較して、新しい一次枝が枝分かれによって生成したり、デンドライト主軸の成長止まりが起きたりするのには時間が必要であった¹⁾．今回論じている一次デンドライトアーム間隔の均一化は一次枝の生成や消滅を伴わないで起こる現象であるが、上記の現象と比較するとさらに時間を要する．

具体的に挙げると、 $V_1=5\text{ }\mu\text{m/s}\rightarrow V_2=40\text{ }\mu\text{m/s}$ もしくは $V_1=0\text{ }\mu\text{m/s}\rightarrow V_2=30\text{ }\mu\text{m/s}$ の場合に、 R (先端曲率半径)、 $\tau\lambda_{1-n}$ (新しい一次枝の生成)、 $\tau\lambda_{1-e}$ (λ_1 の均一化)、について成長条件の変化後にそれぞれがほぼ定常になるまでの所要時間をまとめたものを Table 1 に示す． $V_1=5\text{ }\mu\text{m/s}\rightarrow V_2=40$

Table 1 Time necessary for reaching the steady state due to the change of the growth velocity. (τ_R : Tip radius of primary dendrite, $\tau\lambda_{1-n}$: New primary dendrite formation, $\tau\lambda_{1-e}$: Equalization of primary dendrite arm spacing).

V	τ_R	$\tau\lambda_{1-n}$	$\tau\lambda_{1-e}$
$5\text{ }\mu\text{m/s}\rightarrow 40\text{ }\mu\text{m/s}$	45 s	110 s	195 s
$0\text{ }\mu\text{m/s}\rightarrow 30\text{ }\mu\text{m/s}$	—	572 s	950 s

Fig. 9 Schematic view of the mechanism for equalization of λ_1 . Local primary arm spacings are equalized due to propagation of position of primary trunk.

$\mu\text{m/s}$ の場合、新しい一次枝の発生は終了したのは110 sであるのに対し、 λ_1 が均一になるのはその1.8倍である195 sであった． $V_1=0\text{ }\mu\text{m/s}\rightarrow V_2=30\text{ }\mu\text{m/s}$ の場合、平滑界面から成長させたため、 R の変化については値を取れなかった．しかし、新しい一次枝の発生は572 sで完了したが、 λ_1 の均一化はその1.7倍である950 sであった．本数の増減を伴わない条件下で λ_1 が均一化するのには上記の三種類の変化では最も長時間を要することが明らかになった．

4.1.2 均一化メカニズムの推定

一次枝間の溶質は一般的にはデンドライトの先端部から付け根部にかけて徐々に濃化すると考えられている⁹⁻¹³⁾．樹間の溶質濃度の、 λ_1 に対する依存性については必ずしもはっきりとはしていないが、 λ_1 が局所的に小さい方が濃度は高いものと推測される．このため、一次デンドライトアーム間隔の均一化は次のように考えられる．初期の λ_1 が左側は小さく、右側が大きかった場合の均一化機構の模式図を Fig. 9 に示す．一次枝の樹間および柱状デンドライト先端近傍の溶質拡散層をハッチングで示す． λ_1 の狭い左側は樹間部の濃度が λ_1 の広い右側よりも高い．樹間部の濃度の差はデンドライト先端部にも及び、中央部のデンドライトの左右で濃度が異なる．これにより、濃度のより高い左側では組成的過冷量が相対的に小さくなり、左側への成長が抑制され、右側への成長が著しくなる．結果として、中央のデンドライトは樹間部濃度のより低い側、すなわち λ_1 のより広い側に成長すると考えられる．この変化は左右の一次デンドライトアーム間隔が等しくなるまで継続する．なお、 $\langle 100 \rangle$ に整列した柱状デンドライトの先端部分は常に熱流方向に成長するため、 λ_1 が均一化する主な原因は熱流ではなく、樹間部の

濃度分布であると言える。

上記のメカニズムは、液相流動によって柱状デンドライトが流れの上流側に傾くメカニズムと同等であると考えられる¹⁴⁾。つまり、上流側の溶質拡散層の厚みは流れの影響により薄くなるのに対し、下流側のその厚みは厚くなる。この結果、デンドライト先端での局所的な組成的過冷領域を流れの上流側/下流側と比較すると、上流側の方が大きくなるために、上流側により大きく成長する。結果として上流側に傾いたように観察できる。なお、流動によるデンドライトの偏向の場合、上流側/下流側での溶質濃度差が流れの印加によって速やかにつくこと、また差が一般的に大きくなること、二つの理由のために偏向角度は大きくそのレスポンスも早くなると考えられる。しかし、ここで論じたデンドライトアーム間隔の均一化については、液相中の溶質拡散によることおよび濃度差そのものが小さいことから、主軸の変化角度は小さくかつレスポンスも遅いと考えられる。

4.2 一次デンドライトアーム間隔の均一化の詳細機構

3.2 のとおり、EXP.3 では実験開始後、572 s で新しい一次枝が発生した。発生する直前は Fig. 5 に示したように、 λ_1 の均一化はかなり進んでいた。その時点で新しい一次枝が発生するとその部位の局所的な λ_1 はおよそ 1/2 になる。その後、再び均一化した。局所的な変化が全体にどのように伝播することによって均一化が進むのかを明らかにするのに適切な例であると考えられる。そこで新しい一次枝が発生して以降の個々の λ_1 の挙動について詳しく調べる。

EXP.3 の場合について、 $\tau=0$ s から $\tau=950$ s までの固液界面近傍の動画を合成することにより、個々の柱状デンドライトの成長中の挙動をわかりやすく示したものを Fig. 10 に示す。ただし、これは柱状デンドライトの成長方向の変化を明瞭に示すために、成長方向に圧縮して示してある。なお、 $\tau=572$ s 以前の I 領域は実験開始直後の領域であり、波長の短い摂動が発生し、それらが競合後、いくつかの柱状デンドライトの成長止まりが生じる領域である。ここでは同一方位であるにもかかわらず、柱状デンドライトの成長方向は大き

くばらついていることがわかる。また II 領域は、ばらつきの見られた λ_1 が徐々に均一化する領域である。

図中の上から、柱状デンドライトを #1~#6 と名付け、それらの挙動について詳しく述べる。途中、 $\tau=572$ s で #2 から新しい一次枝が枝分かれによって生じたので、それを #2-1 とした。#1 のデンドライトを基準にして、#1 からの距離を 10 s ごとに測り、個々の λ_1 の変化がどのように伝わっていくかについて調べた。その結果を Fig. 11 に示す。

#2-1 が発生する前、#1~#5 の λ_1 はほぼ均一であった。新しい一次枝である #2-1 は #2 と #3 の中間位置よりは #2 に近い位置に発生し、#2-1 は #2 から離れるように成長した。そして、#2 と #2-1 との局所的な λ_1 は広がった。この傾向はしばらく続くが、#2-1 が #3 に近づくことになると、#2-1 と #3 との間隔は狭くなり、#3 は矢印(a)で示した約 610 s に #2-1 から離れ、#4 の方向に成長方向を急激に変えた。そして、矢印(b)で示した約 660 s からは変えた成長方向の角度が小さくなり、約 750 s になるとほぼ一定値になり(矢印(c))、そのまま成長を続けた。その後、#3~#4 の間隔が狭くなった。#4 と #5 のデンドライト主軸について少し変動は認められたが、明確な変化はなかった。また、#2 は #2-1 の位置が変化しなくなった 640 s から #1 の方に近づき始めた(矢印(d))。以上のように $\tau=950$ s の段階では、#4 と #5、#5 と #6 の個別の一次枝間隔が少し広い傾向は残るが、一次枝の発生した部位から徐々に局所的な一次枝間隔が広がっていくという、伝播機構が明らかになった。

上記内容から導かれる、不均一であった一次枝間隔が、一次枝本数の増減を伴わない場合の均一化機構の模式図を Fig. 12, Fig. 13 に示す。

Fig. 12 は局所的に狭い一次枝間隔の部位が突然出現したという想定 の 模式図である。新しい一次枝の #2 を基準とし、図中では一次枝間隔の均一化が伝播することをモデル化した。#1~#2 の間隔と #2~#3 の間隔は他の局所的な一次枝間隔よりも狭いので、より間隔の広い方に成長方向を変えることができる。しかし、#1~#2 の間隔の方がより狭く、新しい一次枝は #1 から発生したため、まず #2 のデンドライ

Fig. 10 Composed microstructure unidirectionally solidified of SCN-1 mass% H₂O alloy observed in EXP. 3.

Fig. 11 Variation of the position of primary trunks (#1~#5) after branching of the new primary dendrite (#2-1). The arrows indicate the points when the growth direction of primary dendrite changed.

Fig. 12 Schematic view of the mechanism of equalization of λ_1 , in case of formation of a new primary dendrite.

Fig. 13 Schematic view of the mechanism of equalization of λ_1 , in case of overgrowth.

トが#3の方向に成長方向を変更する。その後、#3は#4の方向に成長方向を変える。また#4は#3~#4の間隔が#4~#5の間隔よりも狭くなったため、#5の方に成長方向を変える。図中一次枝の成長方向の変化量をハッチングで示す。一次枝間隔の最小値(λ_1^{Min})であった#2の成長方向変化量が最も大きく、 λ_1^{Min} を与える部位から離れるにつれて成長方向変化量は小さくなる。また成長方向変化開始時期が遅くなる。

Fig. 13は一次枝の成長止まりが起こり、局所的に広い一次枝間隔の部位が突然出現したと想定した模式図である。ここでは#4を基準とし、図中では一次枝間隔の均一化が伝播することをモデル化した。#3~#5の間隔は他と比べて広いため、まず#3と#5は#4の方向に成長方向を変える。その後、#2については#3~#5の間隔よりも#2~#3の間隔の方が広がるために、#3の方向に成長方向を変える。その後、#1は#2の方向に向きを変える。ここでも一次枝の成長方向の変化量をハッチングで示す。一次枝間隔の最大値(λ_1^{Max})であった#4の成長方向変化量が最も大きく、 λ_1^{Max} を与える部位から離れるにつれて成長方向変化量は小さくなり、また成長方向の変化開始時期は遅くなる。

実際には Fig. 12, 13 に示したように、局所的な λ_1 が異な

る部位は1ヶ所とは限らず、ある分布を持っている。しかし、局所的に見れば、ある柱状デンドライトにとって λ_1 の狭い側と広い側が存在する。その柱状デンドライトは左右の λ_1 の狭い側から広い側に成長方向を変えることにより、 λ_1 の均一化プロセスは進行する。そして、すべての λ_1 が均一になるまでこの機構は作用すると考えられる。

Fig. 12は“growth of tertiary arm”に、Fig. 13は“overgrowth”に対応するが¹⁵⁾、 λ_1 の変化が狭い側から広い側へ伝播することについては、本研究によって初めて明らかになった。

5. 結 言

透明有機物を用いた一方向凝固実験を行い、局所的な λ_1 を詳細に観察・分析し、 λ_1 の均一化について検討することにより、以下のことが明らかになった。

- (1) 不均一な λ_1 は時間と共に均一化する。
- (2) λ_1 の均一化は、デンドライト先端曲率半径の変化、一次枝の生成もしくは消滅などと比較すると長時間を要する。これは、より広範囲の溶質濃度分布が影響しているためである。
- (3) 局所的に狭い部位から広い部位に柱状デンドライトの成長方向が変化することにより、徐々に λ_1 が変化する機構が明らかになった。

文 献

- 1) S. H. Park, H. Esaka and K. Shinozuka: J. Japan Inst. Metals **76** (2011) 189-196.
- 2) K. P. Young and D. H. Kirkwood: Metall. Trans. A **6**(1975) 197.
- 3) W. Kurz and D. J. Fisher: Acta Metall. **29**(1981) 11.
- 4) R. Trivedi and Kurz: Int. Mater. Rev. **39**(1994) 49.
- 5) G. L. Ding, W. D. Huang, X. Huang, X. Lin and Y. H. Zhou: Acta Metall. **44**(1996) 3705.
- 6) J. D. Hunt and Z. Lu: Metall. Mater. Trans. A **27**(1996) 611.
- 7) D. J. Walker and A. M. Mullins: J. Mater. Sci. **36**(2001) 865.
- 8) W. Wang, P. D. Lee and M. Mclean: Acta Metall. **51**(2003) 2971.
- 9) H. D. Brody and M. C. Flemings: Trans. Metall. AIME **236** (1966) 615.
- 10) M. H. Burden and J. D. Hunt: J. Crys. Growth **22**(1974) 109.
- 11) T. Okamoto and K. Kishitake: J. Crys. Growth **29**(1975) 137.
- 12) M. Solari and H. Biloni: J. Crys. Growth **49**(1980) 451.
- 13) S. N. Tewari: Metall. Trans. A **19**(1988) 1351.
- 14) H. Esaka, T. Taenaka, H. Ohishi, S. Mizoguchi and H. Kajioka: J. Jpn. Soc. Microgravity Application **6**(1989) 20.
- 15) S.-Z. Lu and J. D. Hunt: J. Crys. Growth **123**(1992) 17.