柱状デンドライトの一次枝間隔の均一化機構

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. 4 (2012), pp. 240-245
© 2012 The Japan Institute of Metals

Mechanism of Equalization for Primary Dendrite Arm Spacing

Sang Han Park*, Hisao Esaka and Kei Shinozuka

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

In order to investigate the mechanism for equalization of primary dendrite arm spacing, *in-situ* observation of solutal field using succinonitrile-H₂O-dye system has been carried out. The brightness, which corresponds to the concentration of dye, has been characterized by an image analyzer along the centerline of interdendritic region. When the local primary dendrite spacings were uneven, the brightness along the centerline of interdendritic region was low in case of local primary dendrite arm spacing was large. After growth with rather long distance, the local primary dendrite arm spacings became even and the brightness along the centerline of interdendritic region became uniform. The solutal profile along the interdendritic region qualitatively agreed with the calculation results of newly developed model. A dendrite trunk is prone to grow toward the wide-spacing-region because the solute concentration of this side is lower than that of the other side. This leads to equal primary spacing.

(Received December 8, 2011; Accepted January 10, 2012; Published April 1, 2012)

Keywords: equalization, primary dendrite arm spacing, *in-situ* observation, solutal field, succinonitrile, dye

1. 序 論

前報^{1,2)}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。間隔が広がる場合には一次枝の成長止まり、間隔が狭くなる場合には枝分かれが起こることにより離散的に間隔が変化することを示した。しかし、成長止まりや枝分かれなど一次枝本数の増減を伴わなくても、長時間成長を続けると λ_1 が均一化することを明らかにした。そこでは、デンドライト先端は常に同一方向に成長しているにもかかわらず、局所的な間隔が徐々に変化し、均一化していくことを見出した。デンドライト先端曲率半径やデンドライト先端近傍の二次枝間隔の変化に比較して、 λ_1 の均一化には長時間を要することから、デンドライト先端近傍に形成される溶質濃度場ではなく、さらに長距離の濃度場が関与していると考察した。そして、一次枝間の溶質濃度分布が λ_1 の均一化に大きく寄与しているとの仮説を提案した。

一次枝間の溶質濃度に関しては古くからいくつかの検討例はある³⁻¹¹⁾。たとえば、Flemings⁶⁾あるいはBurdenとHunt⁷⁾はほぼ直線的に溶質濃度が増加する模式図を描いている。これらのようにデンドライトの付け根部に近づくほど溶質濃度は高くなることは明確であるが、具体的にどのよう

に高くなるかについては十分に検討されてない。また、溶質濃度分布の凝固条件依存性についてはほとんど解析例が見当たらない。一次枝間の溶質濃度から一次枝間隔を予想しようと試みたOkamotoとKishitakeの解析例⁹⁾が唯一の例だと思われる。

本研究では λ_1 の均一化の機構を明らかにするために、以下の2つのことを行った。1つ目は実験的に明確にするために、樹間の溶質濃度分布の可視化を試み、 λ_1 の均一化に伴う樹間の溶質濃度分布の時間変化について検討した。2つ目は理論的に明確するために、樹間中央部の溶質濃度分布の推定モデルを構築し、局所的に一次枝間隔が異なる場合の比較検討を行い、柱状デンドライトの成長機構に基づいて、 λ_1 の均一化について検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 試料および手順

用いた実験装置は前報¹⁾に述べたとおりであり、透明有機物の一方凝固のその場観察が可能な装置である。溶質濃度分布を調べるため、サクシノニトリル(以降SCN)-1.0 mass% H₂O合金に黒色の油性染料を添加した。そして、溶質として添加した染料の分布を観察しやすくするため、ガラスセルのギャップを0.01 mm以下にした50 mm×200 mmのガラスセルに封入した。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ガラスセルを静置、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はかった。その後、 $V=30 \mu\text{m/s}$ 速度でガラスセルの移動

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

Fig. 1 An example of measurement of brightness along the interdendritic region from the tip position to the route (dashed line). The photograph is the negative image of Fig. 2(a).

を開始した。10 本から 15 本の一次 dendroライトアームを観察し、ばらついている 3 つの λ_1 を選択し、均一化の様子を CCD カメラにより観察し、DVD に記録した。

2.2 樹間の溶質濃度測定方法

一次枝間の溶質濃度に対応する物理量として輝度を取り上げ、画像処理ソフト (Image-Pro PLUS J Ver.6.1) を利用して測定した。なお、染料は SCN の固/液間での分配係数は $k < 1$ であるため、樹間は染料濃度が高くなる。そのため、そのまま輝度を測定すると輝度は樹間で低下することになる。これは樹間で溶質濃度が上昇することと逆であるため、理解の妨げにつながる。そこで、画像処理を次のように行った。(1)白黒にする。(2)輝度を反転させる。このように画像処理を行った画像の例を Fig. 1 に示す。これは実験結果に示す Fig. 2(a) と同一である。輝度を反転したため、染料を含まない dendroライトは暗く、液相は明るく観察できる。液相中に着目すると dendroライト付近は明るく見えるが、これは溶質濃度が高いことに相当する。樹間部は右方向の根元に近い部分ほどより明るく観察できる。輝度の測定は dendroライトの先端部から付け根部の方向に行った。隣接する dendroライトの先端部を結ぶ直線の中点から樹間中央部に沿って 400 μm の距離にわたって測定した。なお、照明用の光源やガラスセル用のガラスの透明度など、厳密に定義できない部分が多くあるため、本研究では染料濃度と輝度との間の定量的評価は行わず、定性的評価にとどめた。それは SCN-1 mass % H_2O -染料の平衡状態図がはっきりしないことも理由の 1 つである。また、同一写真内で測定ができるように撮影倍率は調整した。

3. 実験結果

平滑界面から 30 $\mu\text{m}/\text{s}$ の速度で成長を開始し、初期の摂

Fig. 3 Change in local primary dendrite arm spacing with time shown in Fig. 2.

動が収まり、一次枝本数が変化しなくなったからの固液界面近傍の様子を Fig. 2 示す。ここで、成長開始後の経過時間は、(a)は 126 s、(b)は 186 s、(c)は 377 s、(d)は 594 s であり、同一部位の経時変化である。(a)では局所的な λ_1 は不均一であり、A、C で示した λ_1 に比べて B で示した間隔は広いことが明瞭である。(b)~(d)になるにつれて B は小さくなり、A、C は大きくなることによって λ_1 は均一化していることが分かる。定量的に評価するために、成長開始からの時間の関数として測定した、局所的な一次枝間隔の変化を Fig. 3 示す。B 部位の間隔は減少し、A と B 部位の間隔は徐々に大きくなることによって最終的にはほぼ一致する。詳細に見ると初期には比較的大きく変化するのに対し、時間の経過と共に変化量は小さくなるが、これは前報での結果²⁾と一致する。

Fig. 1 に例示した方法に従って、Fig. 2 の A、B、C ライン上を画像処理ソフトを用い、輝度を測定した結果を Fig. 4 に示す。縦軸は輝度を表し、数値は任意である。数値は画像の調整により変化するため、画像間の比較は困難であるが、1 枚の画像内の評価は可能である。多少、ノイズがあるが、dendroライトの付け根部に向かうにつれて輝度が上昇することが分かる。なお、固液界面から十分離れた液相内で画面内の中央部と周辺部で比較した有意な差は認められなかった。これは視野内の観察において、光源ムラは無視できるくらい小さいということを示している。

Fig. 4(a) の λ_1 は最もばらついていた時点の樹間の輝度測定結果である。 λ_1 が狭くほぼ同一であった A、C は多少のずれはあるが、ほぼ同一ラインに沿って根元に向かって輝度は高くなっている。それに対して、 λ_1 が広がった B はすべての部位で A、C よりも輝度が低いことを示している。また、dendroライト先端部でもわずかではあるが低い。

Fig. 4(b) は Fig. 3 に示したように λ_1 はまだばらついているが、(a)の時点よりは差が小さくなっている。ここでも B は A、C に比較して低い。しかし、Fig. 4(a)に見られた差よりは小さくなっている。Fig. 4(c) は Fig. 3 に示したように λ_1 がほぼ均一化し、個々の値が平均値の約 360 μm に対して $\pm 10\%$ 以内になった時点である。A、B、C の 3 本のラインは

Fig. 2 Variation in the solid/liquid interface with time observed in SCN-1 mass% H_2O -dye (black) system. The arrows indicate the line for characterization of brightness.

Fig. 4 Result of measurement of brightness along the centerline of interdendritic region indicated in Fig. 2.

ほぼ一致してきてはいるが、詳細に見るとまだ λ_1 の最も広い B は最も低い輝度値を示している。

Fig. 3 に示したように λ_1 が均一になった (d) の時点の輝度測定結果が Fig. 4 (d) である。これはデンドライト先端から 300 μm 程度までの輝度測定結果である。すべての測定値が一致したと見なせる。

(a)～(d) の各ラインの特徴として、以下のことが挙げられる。デンドライト先端に近い部分 (今回の条件では 0～100 μm) では、溶質濃度に対応する輝度変化は小さい。その後距離の増加につれて (100～300 μm)、輝度は上昇する。さらにデンドライト付け根部に近づくと (300～400 μm)、輝度変化は再び小さくなる。これらのため、全体的には S 字カーブを描くように輝度は変化した。

4. 考 察

4.1 樹間中央部の溶質濃度分布の推定モデル

一次枝間の溶質濃度分布についてここでは Okamoto と Kishitake の考え方⁹⁾にならい、二次枝を板状と考え、樹間方向へ成長するものと考え、検討した。二次枝板の成長に伴う溶質の排出から、その pile-up を考えることにより、樹間中央部での溶質濃度の推定モデルを構築した。そして、主として λ_1 の変化に伴う溶質濃度分布の変化について考察した。

4.1.1 二次枝板の形状とその樹間方向への成長速度

個々の二次枝間にはミクロ偏析が存在する。それについては無視をして、二次枝全体をグループ化して、二次枝板とみなす。これは二次デンドライトアームの先端を結んだ軌跡 (envelope) に対応する。定常であれば、その形状は時間によって変化せず、一次デンドライトの成長方向に一定速度で移動しているとみなせる。二次枝板の成長を検討するに当たって、Fig. 5 のような座標系および二次枝板の形態を考える。一次枝の先端を原点とし、主軸の根元の方に x 軸、それに垂直な方向に y 軸をとる。この座標系によれば、隣接する一次デンドライトの先端位置は (0, λ_1) であり、破線で示した一次枝間の中央ラインは、 $y = \lambda_1/2$ である。

Fig. 5 中の太い実線で示した二次枝板形状は、原点を通り、 x が十分大きくなると、 $y = \lambda_1/2$ に漸近すると考えられる。ここでは、式 (1) で近似できるものと考えた。

$$Y = \frac{\lambda_1}{2} \{1 - \exp(-kx)\} \quad (1)$$

Fig. 5 Shape of dendrite and definition of coordinate system.

ここで k は定数であり、実験値に合わせて決定した。二次枝板の形状が決定できると、二次枝板の y 方向の成長速度 (V_y) は以下の式で求めることができる。

$$V_y = \frac{dY}{dt} = \frac{dY}{dx} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{\lambda_1 k V}{2} \exp(-kx) \quad (2)$$

ただし、 $dx/dt = V$ であり、これは一次デンドライトの成長速度である。透明有機物を用いた実験ではこれはガラスセルの移動速度と一致する。

4.1.2 任意の位置の二次枝板表面と樹間中央部の溶質濃度

Fig. 5 の A 点で示すように、 x 座標が x_1 である時、二次枝板上の液相濃度は平衡状態図の局所平衡が成り立つものとする。すなわち、実験条件の一つである、温度勾配 (G) を導入して、式 (3) のように求められる。

$$C_L^* = C_0 - \frac{G}{m} x_1 \quad (3)$$

ここで、 C_0 は初期濃度であり、 m は液相線勾配である。デンドライト先端での組成的過冷量は小さく、先端での液相濃度は C_0 と仮定した。樹間には流動はなく、二次枝板は y 方向に成長することから、排出された溶質は y 方向のみに拡散によって移動すると考える。樹間の残液相の厚みが溶質拡散層厚みよりも小さくなると、隣接する二次枝板との相互作用が生じ、溶質の pile-up が起こる。これは Smith らの考え方の終末遷移の溶質濃度分布に対応する¹²⁾。ここでは式 (4) に示す Kurz と Fisher が提案した簡易的な解析解¹³⁾を採用し、樹間中央部の溶質濃度を推定する。なお、Kurz と Fisher の解析解は終末遷移の部分だけではなく、定常部でも成立するため、本研究では二次枝板のすべての部位に対して適用した。

$$\frac{C_L}{C_0} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} C_n \left\{ \exp \left[-n \frac{V_y}{D} (nz^* - z) \right] + \exp \left[-n \frac{V_y}{D} (nz^* + z) \right] \right\} \quad (4)$$

ここで z^* は二次枝板の位置を表すものであり、式 (1) の Y の値に一致する。また、 z は樹間中央部では 0 となる。 C_n は界面の液相濃度であり、式 (3) で求めた C_L^* に対応する。 n が大きくなると指数項は急激に小さくなるので、ここでの計算では 1～8 とした。計算に用いた物性値を Table 1 にまとめる。液相線勾配は SCN-H₂O 系のもの¹⁴⁾を用いたが、同系での H₂O の拡散係数は不明であるので、SCN-アセトン系でのアセトンの拡散係数の値¹⁵⁾を用いた。

4.1.3 樹間の溶質濃度分布の推定結果

SCN-1 mass% H₂O を $V = 30 \mu\text{m/s}$ で成長させた場合の柱状デンドライトの様子を Fig. 6 に示す¹⁾。これからデンドライト先端位置を原点とした Fig. 5 に示したような座標系に

Table 1 Parameters used in calculation.

Symbol		Value	Ref.
m (K/mass%)	Liquidus slope	-10.1	14)
D (m ² /s)	Diffusion coefficient in liquid	1.3×10^{-9}	15)
C_0 (mass%)	Solute content	1.0	—
G (K/mm)	Temperature gradient	2.7	—
V ($\mu\text{m/s}$)	Growth velocity	30.0	—

より、二次枝板の先端位置を読み取る．ここでは λ_1 は $300\text{ }\mu\text{m}$ であった．式(1)を用いて、二次枝板の位置を近似できる k の値を求めた．一例として、 $k=0.010$ の場合の計算例を Fig. 7 に示す．Fig. 6 から読み取った二次枝板の先端位置を●で示す．また、参考までに $k=0.020$ および $k=0.007$ の場合の計算例を示す． $k=0.010$ により、二次枝板の形態を十分精度よく表現できていると判断できる．特に $150\text{ }\mu\text{m}$ 程度までの、比較的デンドライト先端に近い領域では良い一致を示している．二次枝板の各位置での V_y および C_L^* を式(2)、式(3)で求め、これから式(4)により樹間中央部の液相濃度分布を計算した．一例として、SCN-1 mass% H_2O を $V=30\text{ }\mu\text{m/s}$ 、 $G=2.7\text{ K/mm}$ で成長させ、 $\lambda_1=300\text{ }\mu\text{m}$ の場合の樹間中央の溶質濃度分布の推定結果を Fig. 8 に示す．デンドライト先端からデンドライトの付け根部に向かって、徐々に溶質濃度が増加する結果となった．これは Fig. 4

Fig. 6 Example of columnar dendrite and secondary arm plate observed in SCN-1.0 mass% H_2O at growth velocity of $30\text{ }\mu\text{m/s}$.

Fig. 7 Change of shape of secondary arm plate with k and comparison with the experimental results.

のように付け根部に近づくほど溶質濃度が高くなる測定結果ともよく一致している．また、初期のデンドライトの先端に近い部位では溶質濃度の濃化は緩やかであり、中間部で濃化が著しく、付け根部に近づけば、再び濃化は緩やかになる．全体としてみれば S 字カーブ状であり、この点についても輝度の測定結果と良い一致を示す．

4.1.4 λ_1 の影響と測定結果との比較

λ_1 が多少変化しても、二次枝の成長の様子は大きく変化しないと考えられる．具体的には、二次枝板の形状を表わす、式(1)の k 値は変化しないと考えられる．そこで例として、 $\lambda_1=260, 300, 340\text{ }\mu\text{m}$ とした時の樹間中央部の溶質濃度分布を計算した．その結果を Fig. 9 に示す．局所的な一次デンドライトアーム間隔が大きい方が樹間中央部の溶質濃度は全領域で低くなること分かる．これは Fig. 4(a)に示した輝度測定結果とよく一致する．すなわち、Fig. 4(a)の A, C 部はそれぞれ $305, 285\text{ }\mu\text{m}$ であったのに対し、B 部は $450\text{ }\mu\text{m}$ であった．一次枝間隔が広い B 部での輝度測定値は A, C 部に比較して低い．これは溶質として添加した染料の濃度が低いことに対応している．

一方、Fig. 4(d)に示したように、A, B, C それぞれの一次枝間隔が約 $360\text{ }\mu\text{m}$ となり、一致したときには各部の輝度測

Fig. 8 Calculated result of H_2O content in the liquid phase along the centerline of interdendritic region.

Fig. 9 Calculated result of H_2O content in the liquid phase along the centerline of interdendritic region as a function of local primary dendrite arm spacing.

Fig. 10 Schematic view of the mechanism for equalization of primary dendrite arm spacing.

定結果は一致した。これは染料の樹間濃度が均一になったことを示している。

4.2 樹間の溶質濃度の変化メカニズム

λ_1 の均一化の機構は以下のように考えられる。初期の λ_1 が左側は小さく、右側が大きいとした場合の均一化機構の模式図を Fig. 10 に示す²⁾。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溶質濃度が 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。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。

樹間濃度分布を染料を用いて実験的に測定することにより、上記メカニズムを確認できた。また、樹間濃度分布の推定モデルを構築し、 λ_1 が小さい方が樹間の溶質濃度は高くなることを示し、現象の確からしさが確認できた。

SCN 合金は熱流方向に成長しているわけではなく、Fig. 2 に示したように $2^\circ \sim 5^\circ$ 程度傾いている。しかし、観察している範囲内では同一方位の単結晶であり、成長方向は平行である。初期に不均一であった一次枝間隔が一次枝間の溶質濃度の差によって均一化する、という機構は成長方向がこの程度傾いていても変わるものではない。さらに、Fig. 2 を見るとそれぞれの柱状デンドライトから成長する二次枝の長さが左右で少し異なる。これはガラスセルの中で主軸に対して回転しているためだと考えられる。二次枝の形成する enve-

lope の形状が厳密には対称ではないが、樹間中央部の溶質濃度は λ_1 が狭い方が高い、という結論には変わりがないと考えられる。

5. 結 言

不均一であった λ_1 が長時間成長させると均一になる原因は樹間溶質濃度の差が原因ではないかとの仮説を検証するために、実験的および理論的検討を行った。実験的には染料を透明有機物に添加して溶質濃度の可視化を試み、樹間の溶質濃度と λ_1 との関係について検討した。また、理論的には一次枝の樹間方向に成長する二次枝を板状と考え、その成長速度を考慮することにより、樹間中央部の溶質濃度を推定し、 λ_1 による差について検討した。その結果、以下の点が明らかになった。

- (1) λ_1 が不均一である時、 λ_1 が大きい部位では樹間の溶質濃度は低い。これは理論モデルからも合理的であると考えられる。
- (2) λ_1 が均一である時、樹間中央部の溶質濃度分布は同一である。
- (3) λ_1 が均一になるのは、樹間の溶質濃度が λ_1 に応じて異なり、 λ_1 が狭く、溶質濃度が高い側には成長せず、 λ_1 が広く、溶質濃度が低い側に成長することにより、徐々に成長方向を変化させるためである。

文 献

- 1) S. H. Park, H. Esaka and K. Shinozuka: J. Japan Inst. Metals **76** (2012) 189-196.
- 2) S. H. Park, H. Esaka and K. Shinozuka: J. Japan Inst. Metals **76** (2012) 197-202.
- 3) H. D. Brody and M. C. Flemings: Trans. Metall. Soc. AIME **236** (1966) 615.
- 4) R. M. Sharp and M. C. Flemings: Metall. Trans. **4** (1973) 997.
- 5) R. M. Sharp and M. C. Flemings: Metall. Trans. **5** (1974) 823.
- 6) M. C. Flemings: *Solidification Processing*, (McGraw-Hill, New York, 1974) p. 58.
- 7) M. H. Burden and J. D. Hunt: J. Crys. Growth **22** (1974) 109.
- 8) D. J. Allen and J. D. Hunt: Metall. Trans. A **10** (1979) 1389.
- 9) T. Okamoto and K. Kishitake: J. Crys. Growth **29** (1975) 137.
- 10) M. Solari and H. Biloni: J. Crys. Growth **49** (1980) 451.
- 11) S. N. Tewari: Metall. Trans. A **19** (1988) 1351.
- 12) V. G. Smith, W. A. Tiller and J. W. Rutter: Can. J. Phys. **33** (1955) 723.
- 13) W. Kurz and D. J. Fisher: *Fundamentals of Solidification*, (Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, Switzerland, 1992) p. 273.
- 14) H. Esaka, H. Taniguchi, K. Shinozuka and M. Tamura: Mater. Trans. **46** (2005) 902.
- 15) M. A. Chopra, M. E. Glicksman and N. B. Singh: Metall. Trans. A **19** (1988) 3087.