柱状晶の凝固とマイクロ偏析の解析的研究*

萩原 巖** 工藤 昌行**

Iwao Hagiwara and Masayuki Kudo : Analytical Study of Solidification and Micro-segregation for Columnar Crystal. The two dimensional diffusion of solute in the liquid ahead of solid-liquid interface having periodic projection has been treated mathematically under a condition of steady state unidirectional solidification.

The shape of a solid-liquid interface, the solute distribution and the micro-segregation at the top and bottom of the projection have been computed for various conditions of solidification.

From these considerations, the optimum condition for growth of columnar crystal is derived as follows :

$$Vl/D = \xi, \text{ where } \xi = 14k_0^2 - 20.4k_0 + 13.3, \text{ for } 0.1 \leq k_0 \leq 0.8,$$

l is the spacing of columnar crystal, V is the freezing velocity, D is the diffusion coefficient of solute in the melt and k_0 is the equilibrium distribution coefficient.

Comparison of the relations between V and l obtained from the above equation with experimental data for steady state solidification of Pb-Sn alloy and Sn-Pb alloy have been made. Satisfactory agreement with experiment was found.

(Received September 16, 1968)

I. 結 言

合金の一方向凝固における溶質の分布に関するこれまでの解析の多くは、凝固界面が平面であることを前提としているので、マイクロ偏析の検討には役立たない。

本論文はアーチ型の周期的突起を有する2次元的界面が、一定の速度で一方向に凝固する場合の溶質の拡散問題を解析することによつて、突起の形状、マイクロ偏析の程度、柱状晶軸間距離などに対する凝固速度や分配係数その他拡散に関係するいくつかの因子の影響を求めたものである。

いうまでもなく合金の凝固速度は主として伝熱条件によつて支配されるものであつて、溶質の濃度分布はその温度と平衡、またはそれに近い関係を保つ必要があるが、ここではひとまず拡散のみを考慮して問題を解いている。

単独の突起を持った界面の凝固問題については二、三の取り扱い^{(1)~(3)}があるが、周期的突起を有する界面におけ

る凝固と偏析の定量的計算は見られないので報告するものである。

II. 理 論

1. 一般方程式

この解析にあつて以下のようなことを仮定する。

- (1) 凝固の成長速度は結晶の方向に無関係である。
- (2) 固相と平衡する液相の濃度は突起の曲率半径に依存しない。
- (3) 液相の攪拌(自然対流も含む)は行なわれない。
- (4) 液相の拡散に比べて固相の拡散は無視できる。
- (5) 固相と液相の密度差を無視する。

凝固界面の形状はあらかじめ指定されていないが、考えられる凝固のモデルを示すと Fig.1 のようである。ここで界面が x 方向に V なる一定の速度で進行するときの液相内2次元拡散方程式を突起の頂点を原点とする流動座標 x, y をもつて表わすならば、つぎのような定常状態方程式となる。

- (2) G. F. Bolling and W. A. Tiller : J. Appl. Phys., **32** (1961), 2587.
- (3) 茨木, 岡本, 岸武 : 本誌, **30** (1966), 1068.

** 北海道大学工学部冶金工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

* 1968年6月本会北海道支部夏季大会に発表

(1) G. F. Bolling and W. A. Tiller : J. Appl. Phys., **31** (1960), 2040.

Fig.1 Schematic illustration of interface growing at velocity V in the x direction

$$\frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_L}{\partial y^2} + \frac{V}{D} \frac{\partial C_L}{\partial x} = 0 \quad (1)$$

C_L は液相濃度, D は液相の拡散係数である。

その一般解は次式のごとくである

$$C_L - C_0 = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \exp(-\lambda_n x) \cos b_n y \quad (2)$$

C_0 は界面から遠くにおける液相濃度, A_n は任意の定数, また突起間の距離を l とすれば,

$$b_n = 2\pi n/l$$

および

$$\lambda_n = (V/2D) [1 + \sqrt{1 + (4\pi n D/Vl)^2}]$$

である。しかるに界面の形状や濃度分布があらかじめ知られないこと, 未知数を定める条件の数などを考慮して(2)式の第3項以上を省略するとつぎようになる。

$$C_L - C_0 = A_0 \exp(-\lambda_0 x) + A_1 \exp(-\lambda_1 x) \cos b_1 y \quad (3)$$

ただし

$$\lambda_0 = V/D \quad (4)$$

$$\lambda_1 = (V/2D) [1 + \sqrt{1 + (4\pi D/Vl)^2}] \quad (5)$$

$$b_1 = 2\pi/l \quad (6)$$

(3)式に対する境界条件は界面上の点 i における固相濃度を C_s^i , 液相濃度を C_L^i , 平衡分配係数を k_0 とすれば

$$C_s^i = k_0 C_L^i \quad (7)$$

ならびに

$$V_n C_L^i (1 - k_0) = -D \frac{\partial C_L}{\partial n} \Big|_i \quad (8)$$

ここで V_n は界面に垂直な n 方向に対する界面進行速度であり, 右辺は界面における濃度勾配の垂直成分である。

(8)式を x, y と V をもって書き表わすと⁽⁴⁾

$$V C_L^i (1 - k_0) = -D \left\{ \frac{\partial C_L}{\partial x} \Big|_i - \frac{dx_i}{dy_i} \frac{\partial C_L}{\partial y} \Big|_i \right\} \quad (9)$$

x_i, y_i は i 点の座標である。

(3)と(9)式を組み合せると(10)式が導かれる。

$$\begin{aligned} & A_1 \frac{b_1}{k_0} \frac{D}{V} \frac{dx_i}{dy_i} \exp(-\lambda_1 x_i) \sin b_1 y_i \\ & - A_1 \left(1 + \frac{Q}{k_0} \right) \exp(-\lambda_1 x_i) \cos b_1 y_i \\ & - A_0 \exp(-\lambda_0 x_i) + C_0 \left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

ここで

$$Q = \lambda_1/\lambda_0 - 1 \quad (11)$$

(10)式はすなわち界面の形を表わす微分方程式であり, (10)式の解 $x_i = f(y_i)$ が得られると(3)と(7)式によつて固相の濃度分布 $C_s(f(y), y)$ を求めることができる。

しかし(10)式の一階非線型微分方程式は解析的に解けないので後述するように電子計算機を用いて数値的に解く方法をとつた。

2. 未知定数の決定と偏析度

突起の高さ h と突起の間隔 l が与えられると(10)式の未知定数 A_0 と A_1 が定められる。

いま突起の頂点(0, 0)を a 点, 突起の底点($-h, l/2$)を b 点とすると, a 点において $dx_i/dy_i = 0$, b 点において $dx_i/dy_i \rightarrow \infty$ なる条件より

$$A_0 = C_0 \frac{(1 - k_0) \{ \exp(\lambda_1 h) + 1 \}}{k_0 \{ \exp(\lambda_0 h) + \exp(\lambda_1 h) \}} \quad (12)$$

$$A_1 = C_0 \frac{(1 - k_0) \{ \exp(\lambda_0 h) - 1 \}}{(k_0 + Q) \{ \exp(\lambda_0 h) + \exp(\lambda_1 h) \}} \quad (13)$$

が得られる。これより a 点の固相濃度 C_s^a と b 点の固相濃度 C_s^b は(3)と(7)式より

$$C_s^a = C_0 \left[1 - \frac{(1 - k_0) \{ \exp(\lambda_0 h) - 1 \}}{(1 + k_0/Q) \{ \exp(\lambda_0 h) + \exp(\lambda_1 h) \}} \right] \quad (14)$$

$$C_s^b = C_0 \left[1 + \frac{(1 - k_0) \{ \exp(\lambda_0 h) - 1 \} \exp(\lambda_1 h)}{(1 + k_0/Q) \{ \exp(\lambda_0 h) + \exp(\lambda_1 h) \}} \right] \quad (15)$$

この二点における濃度はミクロ偏析の最高と最低の値であるから, これによつてミクロ偏析度 $Is = C_s^b/C_s^a$ がつぎのよう求められる。

$$\begin{aligned} Is = & \frac{(1 + k_0/Q) \{ \exp(\lambda_0 h) + \exp(\lambda_1 h) \}}{(1 + k_0/Q) \{ \exp(\lambda_0 h) + \exp(\lambda_1 h) \}} \\ & + \frac{(1 - k_0) \{ \exp(\lambda_0 h) - 1 \} \exp(\lambda_1 h)}{(1 - k_0) \{ \exp(\lambda_0 h) - 1 \}} \end{aligned} \quad (16)$$

式中 $\lambda_0 h = Vh/D$ であり, また $\lambda_1 h$, および Q は(5)と(11)式のごとく Vh/D と Vl/D の関数であるから, (14)~(16)式は Vl/D と h/l なる二つの無次元パラメーターによつて定まることを知る。

3. 数値解

(1) 界面の形状と濃度分布

A_0 と A_1 は特定の関係があるので(10)式の解 $x_i = f(y_i)$ は A_1 のみの値によつて定まる。しかるに(13)式の A_1 と h の関係には A_1 の極大値が存在し, その極大点は

$$\{1 + \exp(-\lambda_1 h)\} / \{1 - \exp(-\lambda_0 h)\} = \lambda_1/\lambda_0 \quad (17)$$

において起こる。よつて(17)式で得られる h の値を h^* とすれば, (10)式の適用は $h \leq h^*$ の範囲内に限られる。

いま $\varepsilon = h^*/l$ として ε と Vl/D の関係を(17)式より数値的に求めると Fig.2 の曲線が得られる。以上のことを考慮した上でつぎに $k_0 = 0.2$ として $Vl/D = 5$ と $Vl/D = 10$ なる二つの凝固条件における界面形状を計算してみよう。Fig.2 から $Vl/D = 5$ の場合には $\varepsilon = 0.198$ であり, $Vl/D =$

(4) W.H.Brandt: J. Appl. Phys., 16 (1945), 139.

10 の場合には $\varepsilon = 0.183$ であるからその範囲内の $h/l = 0.05, 0.10, 0.16$ における (10) 式の数値解を Runge-Kutta

Fig. 2 Relation between the dimensionless parameter V_l/D and ε at the case of $k_0 = 0.2$

Fig. 3 Plot of the computed interface morphology from Eq (10) using the coordinates x_i/l and y_i/l at the case of $V_l/D = 5$ and $k_0 = 0.2$ for different value of h/l

Fig. 4 Plot of the computed interface morphology from Eq (10) using the coordinates x_i/l and y_i/l at the case of $V_l/D = 10$ and $k_0 = 0.2$ for different value of h/l

法を用いて求めた結果は、Fig. 3, Fig. 4 に示すような界面形状となつた。 h/l が ε よりも小さいうちは界面は円弧状に留まるが、 h/l が ε に近い 0.16 になると、突起間に狭い谷が形成されてその形は Tiller⁽¹⁾ が推定したセル状凝固における界面形状に大変近いものとなる。二つの図より h/l が同じならば V_l/D の増加は突起の頭部を偏平に近づける傾向が見られる。

Fig. 4 に得られた x_i と y_i を用い (3) と (7) 式より濃度分布 $C_s(y_i)$ を求めると Fig. 5 の曲線が得られる。それはほぼ界面の形状に類似の形を示し、 h/l が 0.16 では突起間に濃度の急激な増加が生ずるが、しかし突起の頂部いわゆる Cell Cap においては濃度分布は 0.10 のそれとほとんど変

わらぬゆるやかな変化を示している。凝固後常温に至る間にも固相内における拡散が起こらなければ Fig. 5 の濃度分

Fig. 5 The ratio of interface concentration C_s to bulk concentration C_0 using an abscissa y_i/l at the case of $V_l/D = 10$ and $k_0 = 0.2$ for different value of h/l

布はそのままマイクロ偏析の分布になる。

(2) ミクロ偏析度と凝固条件

ここでは突起の頂点と底点の濃度 C_s^a と C_s^b に対する種々の因子の影響を (14) と (15) 式の数値計算によつて示す。

Fig. 6 と Fig. 7 は $V_l/D = 10$ の場合における C_s^a と C_s^b の h/l に対する変化を種々の k_0 についてプロットしたものである。これによれば V_l/D と k_0 が一定であるときは、 C_s^a は $h/l = \varepsilon$ において最低値に (Fig. 6), また C_s^b は同じく h/l

Fig. 6 The ratio of interface concentration C_s^a to bulk concentration C_0 as a function of h/l at the case of $V_l/D = 10$ for several values of k_0

$h/l = \varepsilon$ において最高値 (Fig. 7) になる。つぎにこの $h/l = \varepsilon$ における偏析濃度を C_s^{a*} および C_s^{b*} と書き、 C_s^{a*}/C_0 , C_s^{b*}/C_0 および $C_s^{b*}/C_s^{a*} = I_s^*$ と V_l/D の関係を計算すると、Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10 のごとくなる。

Fig. 8 に示した曲線において注目すべきことは、最小値 C_s^{a*} が V_l/D に対してさらに極小点を持つており、その極

小点の VI/D を ξ とすると ξ の値は k_0 の値によって変化する。その関係は $k_0=0.1$ の $\xi=11.4$ から $k_0=$

つは $h/l=\varepsilon$ である。しかし $h/l=\varepsilon$ の場合に $VI/D=\xi$ において C_s^a が極小になるから、結局突起の安定成長の条件

Fig. 7 The ratio of interface concentration C_s^b to bulk concentration C_0 as a function of h/l at the case of $VI/D=10$ for several values of k_0

Fig. 8 The ratio of minimum interface concentration C_s^{a*} to bulk concentration C_0 as a function of the dimensionless parameter VI/D for several values of k_0

0.8 の $\xi=5.9$ の間において近似的に次式で表わされる。

$$\xi = 14k_0^2 - 20.4k_0 + 13.3 \quad (18)$$

4. 突起成長の最適条件

セルの間隔や柱状晶のデンドライト軸間隔 l が凝固速度、冷却時間または凝固時間などの凝固の条件に関する因子と特定の関係を持っていることは、実験的に知られており、またそれについての一、二の近似的解析がある⁽¹⁾⁽³⁾。

この問題を解くための基礎的条件を Tiller ら⁽¹⁾ の考えにならって突起が最も安定な状態となるのは、突起頂部の濃度が最低の場合であると仮定する。

しかるときは VI/D が一定の場合には $h/l=\varepsilon$ のときに C_s^a は最低濃度 C_s^{a*} となるので、突起の安定成長条件の一

Fig. 9 The ratio of maximum interface concentration C_s^{b*} to bulk concentration C_0 as a function of the dimensionless parameter VI/D for several values of k_0

Fig. 10 Micro-segregation C_s^{b*}/C_s^{a*} as a function of the dimensionless parameter VI/D for several values of k_0

は $VI/D=\xi$ であらわされる。したがって柱状晶軸間距離は

$$l = \xi D/V \quad (19)$$

ξ は前述のごとく k_0 の関数で(18)式で表わされる。(19)式は Tiller ら⁽¹⁾ の定性的な推定と一致するが、しかし l は濃度分布以外の 2 次的因子によっても影響され、不均質核密度、それに伴う臨界過冷度、温度勾配、および溶質濃度などに関係する。したがって(19)式は第 1 次近似式であると解すべきである。

III. 適 用

セルの間隔 l を表わす (19) 式は、定常状態の条件で導かれたものであるから、これと比較する実測値も定常凝固であることが必要である。しかるにこの種の実験は非定常凝固の場合は多いが、定常凝固の下に行なわれた例は極めて少ないばかりでなく、凝固速度 V と l の関係を求めた例はいつそう少ない。

1. Sn-Pb 合金 に対する Tiller ら⁽⁵⁾ の実験との比較

0.15 wt% Sn-Pb 合金に対して Table 1 のような実験値が求められている。表中 G_L は液相内の温度勾配である。

Table 1 Comparison of theoretical value with experimental value⁽⁵⁾ in 0.15 wt % Sn-Pb alloy

V , cm/sec	G_L , °C/cm	l (Experiment), cm	l (Theory), cm
0.0108	4.15	0.00588	0.00565
0.0142	4.65	0.00508	0.00430
0.0167	4.85	0.00485	0.00365
0.0230	7.0	0.00431	0.00265

$G_L=7.0$ のもの以外は G_L はほぼ一定である。この合金に対して $k_0=0.6$ ⁽⁶⁾ を用いると $\xi=6.1$ であり、また $D=1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ⁽⁷⁾ を用いると (19) 式は

$$l = 0.61 \times 10^{-4} / V$$

となる。これによる計算値を Table 1 に示したが、両者の

Fig. 11 Comparison of theoretical treatment with experimental data

一致はこの種の理論式としては満足すべきものであり、曲線の形も Fig. 11 のようにその傾向において一致している。

2. Pb-Sn 合金 に対する Bell ら⁽⁸⁾ の実験との比較

- (5) W. A. Tiller and J. W. Rutter : Can. J. Phys., **34** (1956), 96.
 (6) F. Weinberg : Trans. AIME, **221** (1961), 844.
 (7) 丹羽, 下地, 門, 渡辺, 横川 : J. Metals, **9** (1957), 96.

これは Pb-Sn 合金についてとくにセル状界面ではなく、柱状晶のデンドライト主軸間隔を測定したものであつて、1.98 wt% Pb-Sn 合金の成分に対してつぎのような実験式⁽⁸⁾を導いている。

$$l \times 10^{-3} = (232 - 50 \ln G_L) (V \times 10^3)^{-0.85} \quad (20)$$

G_L を V と無関係に $5 \sim 10.7^\circ\text{C}/\text{cm}$ の範囲に種々変化させて実験を行なっているが、理論式と比較するにあつては、 G_L は変化しないと仮定する必要があるから、 G_L には実験における平均値 $7.8^\circ\text{C}/\text{cm}$ を用いるならば、(20) 式はつぎのように書くことが出来る。

$$l = 3.64 \times 10^{-4} / V^{0.85}$$

理論式 (19) を計算するにあつて S_n 中の Pb の拡散係数は $D = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ⁽⁹⁾ とし、また状態図より $k_0 = 0.1$ ⁽¹⁰⁾ であるから $\xi = 11.4$ が得られる。これらの値から理論式はつぎのようになる。

$$l = 2.28 \times 10^{-4} / V$$

V の実測値の範囲内で上記の 2 式を比較した結果は Fig. 11 に示すごとく、両者の一致は比較的良好であるといえよう。

IV. 結 言

周期的突起を持った凝固界面が一方向に定常凝固する場合、凝固前面における液相内の 2 次元的拡散を考慮した方程式を、数値的に解くことによつてつぎのようなことが知られた。

- (1) h/l には VI/D によつて定まる最高値 ϵ がある。
- (2) h/l が ϵ に近づくにつれて、突起の谷の勾配が急激に増加する。
- (3) 突起の頂点における濃度 C_s^a は $h/l = \epsilon$ において極小値となる。
- (4) 突起が成長する最適条件は $VI/D = \xi$ で表わされ、 ξ は k_0 の関数である。この関係は Pb-Sn 合金と Sn-Pb 合金に対する実測値と比較的よく一致した。

ここでは平面凝固の取り扱いにおける場合と同様に、溶質の拡散のみを対象として解析を行なつたが、しかし拡散の条件から導かれた界面の形状をそのまま問題なく熱伝導の条件が満足するとは限らない。その間の不一致がもたらす影響の検討については別の機会に報告したい。

終りに臨み電子計算機のプログラミングについて非常にお世話になつた精密工学科の萩原芳樹氏、および討論に参加していただいた高橋忠義助教授に深く感謝する。

- (8) J. A. E. Bell and W. C. Winegard : J. Inst. Metals, **92** (1963-64), 357.
 (9) W. A. Tiller : Polyphase Solidification in "Liquid Metals and Solidification", American Society for Metals, Cleveland, Ohio, (1958), p. 276.
 (10) T. S. Plaskett and W. C. Winegard : Can. J. Phys., **37** (1959), 1555.