2 元合金鑄物の凝固過程に対する非平衡熱力学的取扱い

梅 村 晃 由*

Teruyoshi Umemura : Non-Equilibrium Thermodynamical Approach to the Solidification Process of Binary Alloy Casting. The purpose of the present paper is to theoretically calculate the solidification process of alloy castings. The equations of the rate of the reactions and the conservations of mass and energy have been derived by expressing the solidification process of binary alloy, in which only primary crystals are solidified, in terms of two reactions, $A(\text{in liq.}) = \underline{A}(\text{in sol.})$ and $B(\text{in liq.}) = \underline{B}(\text{in sol.})$, and also by regarding it as a process of growth of crystals dispersed in the melt. These equations transform into the fundamental equations which describe the solidification process of a binary alloy casting when the related properties are given as known functions of temperature and concentration. In the present paper most of the properties are regarded to be constant. But, the activities and partial enthalpies of the components are estimated from the phase diagram on the assumption that Raoult's law is valid in solid and Henry's law in liquid. The fundamental equations consisting of four simultaneous non-linear partial differential equations have four unknown functions, that is, temperature, concentrations in solid and in liquid and fraction of solidification.

As an example of the calculation, a solidification process of an Al-4.5% Cu plate in the metal mold has been calculated by the finite difference method, and distributions of temperature, concentration and fraction of solidification, and their variations with time have been obtained. These data indicate a mush mode of the solidification, the near-equilibrium condition of concentration and temperature, and less segregation than expected. The motion of the liquid phase and the behavior of the nucleus, which are neglected in the present calculation, may have a great influence on the mode of solidification and on the segregation.

(Received July 28, 1972)

I. 緒 言

鑄物が凝固する過程は、熱の移動が引き起こす化学反応と物質移動の過程である。したがって、それは De Groot⁽¹⁾ や Prigogine⁽²⁾ らが示す非可逆的な開放系の化学反応過程の一つであるともみなしうる。一方、金属が凝固するときの核の発生と結晶の成長の諸問題は、Turnbull を中心として、以後、多くの研究者たちによって取扱われて来た主題である⁽³⁾⁽⁴⁾。立場の異なるこの二つの系統の研究は、その本質において互いに結合されるべきもののように思われる。

鑄物の組織や、偏析や、ガス孔などが凝固過程にどのように形成されるか。鑄込み温度や鑄型の熱抽出や、溶湯の性質や、あるいは鑄物の形や大きさがこれらにどのような影響を与えるであろうか。—という問題は鑄物技術にとって基本的である。上にのべた研究の結合は、理論的な意味で、これらの技術的問題に定量的な示唆を与えてくれるように思われる。

この論文では、比較的単純な系として、ガス発生を伴わ

ない 2 元合金の初晶凝固過程を取上げ、このような結合による問題の解析を試みることにする。

II. 凝固反応とその速度

いま、2 元合金の成分を A および B とするとき、合金の初晶凝固反応は、

$$\left. \begin{aligned} \underline{A}(\text{in liquid}) &= \underline{A}(\text{in solid}) \\ \underline{B}(\text{in liquid}) &= \underline{B}(\text{in solid}) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

という各成分のおのおのが独立に凝固する二つの反応からなるとみなすことができる。いま、固相および液相中における A 成分の活量を、それぞれ、 a_{As} , a_{Al} 、同じく B 成分の活量を a_{Bs} , a_{Bl} であらわすならば、(1) 式の反応は、それぞれつぎの部分自由エネルギーの正負にしたがって、左あるいは右に進行することになる。

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_A &= RT \ln(a_{As}/a_{Al}) \\ \Delta G_B &= RT \ln(a_{Bs}/a_{Bl}) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

ΔG_A および ΔG_B がともに零であるとき、両反応は停止し、このときちょうど、固相は固相線上に液相は液相線上にあることになる。

Turnbull は純金属の結晶成長速度を絶対反応速度論的立場から検討し、非平衡な自由エネルギー、すなわち過冷

* 埼玉大学理工学部 (Faculty of Science and Engineering, Saitama University, Urawa)

(1) S. R. De Groot : *Thermodynamics of Irreversible Process*, North-Holland Pub., (1966), 94.

(2) I. Prigogine : *Thermodynamics of Irreversible Process*, Inter Science Pub., (1961), 8.

(3) 美馬源次郎 : 金属組織学, 朝倉書店, (1964), 59.

(4) B. Chalmers : *Principle of Solidification*, John Wiley & Sons Inc., (1964), 20.

温度と関係つけた⁽⁵⁾。この考え方を反応(1)の合金凝固反応に適用することにする。このとき、活性化ポテンシャルの山を越えて、単位時間に固液界面上の一つの反応点に到達する原子の数がつぎのようにあらわされる。

$$\left. \begin{aligned} \Psi_A &= \frac{n_{AI} kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_A^*}{RT}\right) \left\{1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{RT}\right)\right\} \\ \Psi_B &= \frac{n_{BI} kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_B^*}{RT}\right) \left\{1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_B}{RT}\right)\right\} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

ここで ΔG_A^* および ΔG_B^* は液相の各成分原子を活性化するに要する自由エネルギーである。また n_{AI} , n_{BI} はそれぞれ液相中における各成分のモル分率である。活性化自由エネルギーは Glasstone の単純なモデルをとれば、拡散係数と関係づけられ⁽⁶⁾,

$$D_I = \lambda_I^2 \left(\frac{kT}{h}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (4)$$

とあらわされるから、便利さのためこの式を用いて、また(2)式を代入して、

$$\left. \begin{aligned} \Psi_A &= \frac{n_{AI} D_I}{\lambda_I^2} \frac{a_{AI} - a_{As}}{a_{AI}} \\ \Psi_B &= \frac{n_{BI} D_I}{\lambda_I^2} \frac{a_{BI} - a_{Bs}}{a_{BI}} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

とあらわすことにする。ここで λ_I は液相内の平均的原子間隔である。

III. 界面の形態と凝固速度の取扱い

凝固に際して結晶の示す異方性のため、また界面に存在するいろいろな要因のため、凝固途中における界面の形態は一般に複雑となる。しかし、今日のところ、このような複雑な形態の変化を追跡することのできる力学的に有効な方法は存在しないように思われる。そこで、ここでは、ある平均的な変化の形態を取扱うこととする。

いま、溶湯中に存在する一つの結晶に注目するとき、この結晶が成長して行く形態は、Fig. 1 に示すように相似形であると仮定する。そして、この結晶が単位体積に N 個存在して、各結晶は形は同じであるがその大きさが位置と時間で変化するものであるとみなす。このとき結晶の体積は、一般に $V = k_1 f^3$ であらわされ、結晶の表面積は

Fig. 1 Assumed model of growth of crystals: crystals grow keeping similar figures. The length, f , represents the progress of solidification

$S = k_2 f^2$ とあらわされるが、結晶の大きさを示す代表長さ f を適当に選ぶならば、体積および表面積は、

$$\left. \begin{aligned} V &= k_V f^3 \\ S &= 3 k_V f^2 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

ともあらわすことができ、このとき体積の変化は、

$$dV = 3 k_V f^2 df = S df \quad (7)$$

という関係をもつことになる。そして、 f のとり方と、 n_V の値は、形状のみによって一意に決定される量となる。すなわち、 $f = 3(k_1/k_2)f'$ および、 $k_V = k_2^3/(27 k_1^2)$ の関係によって、任意にとった f' とこれにともなう k_1 および k_2 の値から、 f の大きさと k_V の値が決定される。たとえば、球形とみなせば f は球の半径であり、 k_V は $4\pi/3$ となり、立方体であれば f は一辺の長さの半分であり、 k_V は 8 となる。

鑄型内凝固過程の反応速度は、溶湯内にとった任意の点のまわりの微小体積内での反応速度として与えられねばならない。上にのべた結晶が単位体積中に N 個あるから、ここには $3 N k_V f^2$ の反応面積があり、この上にある反応点の数は、ほぼ $3 N k_V f^2 / \lambda_s^2$ となる。したがって溶湯の単位体積内で単位時間に凝固する A 成分および B 成分のモル数はそれぞれ、

$$\left. \begin{aligned} \Phi_A &= \frac{3 N k_V f^2}{\lambda_s^2 N_a} \Psi_A \\ \Phi_B &= \frac{3 N k_V f^2}{\lambda_s^2 N_a} \Psi_B \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

とあらわされる。ここで λ_s は固相の平均的原子間隔であり、 N_a はアボガドロ数である。

IV. 基礎方程式の誘導

Prigogine らの示す非平衡熱力学の取扱いは、部分平衡の原理に立って、まず任意の点のまわりでの微小体積について単位体積あたりの質量、運動量およびエネルギーの保存式を立てることから始まる。そして、つぎに、この部分のエントロピー生成速度を導き反応速度と関係づけるという考え方がとられる。さらに、諸種の流れに対して現象方程式の概念を導入し、Onsager の相反定理のもとに移動現象の諸関係と、これに伴う物性値の意義を明らかにしていく⁽⁷⁾。

この論文においても、ほぼこの考え方をとることにするが、若干異なる点は保存方程式の後の取扱いである。すなわち前項においてすでに反応速度を自由エネルギーの形で導入したので、エントロピー生成速度に対する考慮は行わない。また、現象方程式の概念に立てば、凝固の途中に存在する熱と物質の流れが作用して起す効果、すなわち、Soret 効果と Dufour 効果が導入されることになるが、この程度はあまり大きくないとして無視することにする。

(5) D. Turnbull: J. Appl. Phys., 21 (1950), 1022.

(6) J. C. Brice: The Growth of Crystals from the Melt, North-Holland Pub., (1965), 51.

(7) 妹尾 学: 不可逆過程の熱力学序論, 東京化学同人, (1969).

まず、質量保存式を立てる。この場合、固相内の各成分、および液相内の各成分について、おのおの独立に四つの方程式がたてられる。いま、固相内の各成分モル数を、溶湯の単位体積について、それぞれ ρ_{As} , ρ_{Bs} , 同じく液相内各成分のそれを ρ_{Al} , ρ_{Bl} とするならば、質量保存式は、

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \rho_{As}}{\partial t} &= \Phi_A - \text{div}(\rho_{As} \mathbf{V}_{As}) \\ \frac{\partial \rho_{Bs}}{\partial t} &= \Phi_B - \text{div}(\rho_{Bs} \mathbf{V}_{Bs}) \\ \frac{\partial \rho_{Al}}{\partial t} &= -\Phi_A - \text{div}(\rho_{Al} \mathbf{V}_{Al}) \\ \frac{\partial \rho_{Bl}}{\partial t} &= -\Phi_B - \text{div}(\rho_{Bl} \mathbf{V}_{Bl}) \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

とかかれる。ここでベクトル $\mathbf{V}_{As}$, $\mathbf{V}_{Bs}$, $\mathbf{V}_{Al}$, $\mathbf{V}_{Bl}$ はそれぞれ A 成分および B 成分の固相および液相の流れ速度をあらわしている。(9)式は、左辺が単位体積内で単位時間に増加するモル数を、右辺の第1項は、同じく発生モル数を、第2項は流れによって出入りすることの結果として失われるモル数をあらわしている。なお流れの速度ベクトルは問題とする部分から外に向うものを正にとる。

つぎに、エネルギー保存式をたてる。凝固過程に存在する流れのもつ運動エネルギーは、熱エネルギーや内部エネルギーにくらべて十分に小さい。そこで、ここでは圧力一定のもとにおけるエンタルピーの保存式を作れば十分と思われる。(9)式が導かれたのと同じ考え方でエネルギー保存式は、

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\text{div}(\mathbf{J}_Q + h \mathbf{V}) \quad (10)$$

とたてられる。ここで、 h は単位体積あたりのエンタルピー、 $\mathbf{V}$ は全体の流れ速度、 $\mathbf{J}_Q$ は熱流であり、Fourier の法則にしたがって、

$$\mathbf{J}_Q = -K \text{grad } T \quad (11)$$

とする。ここで K は熱伝導度であり、固相と液相が混合する溶湯を考えているから、これらの平均として、

$$K = \frac{K_s \rho_s + K_l \rho_l}{\rho_s + \rho_l} \quad (12)$$

をとることにする。ここで K_s および K_l はそれぞれ固相および液相の熱伝導度であり、この論文では簡単のため凝固途中一定とみなすことにする。また ρ_s および ρ_l は溶湯の単位体積内にある固相および液相のモル数であり、

$$\rho_s = \rho_{As} + \rho_{Bs}, \quad \rho_l = \rho_{Al} + \rho_{Bl} \quad (13)$$

の関係がある。

(10)式で導入されたエンタルピーを、合金の諸物性値と関係づけるため、まず h が、固相のエンタルピー h_s と、液相のエンタルピー h_l の単なる合計、

$$h = h_s + h_l \quad (14)$$

であるとし、つぎに圧力一定のもとでの h_s および h_l の変化をみると、

$$\left. \begin{aligned} d h_s &= \bar{H}_{As} d \rho_{As} + \bar{H}_{Bs} d \rho_{Bs} + \left(\frac{\partial h_s}{\partial T} \right)_{P, \rho_{As}, \rho_{Bs}} d T \\ d h_l &= \bar{H}_{Al} d \rho_{Al} + \bar{H}_{Bl} d \rho_{Bl} + \left(\frac{\partial h_l}{\partial T} \right)_{P, \rho_{Al}, \rho_{Bl}} d T \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

とあらわされる。ここで $\bar{H}_{As}$, $\bar{H}_{Bs}$, $\bar{H}_{Al}$, $\bar{H}_{Bl}$ はそれぞれ固相および液相の部分モルエンタルピーをあらわしている。また、温度および圧力一定のもとでのエンタルピーをみると Euler の式の一つとして、

$$\left. \begin{aligned} h_s &= \bar{H}_{As} \rho_{As} + \bar{H}_{Bs} \rho_{Bs} \\ h_l &= \bar{H}_{Al} \rho_{Al} + \bar{H}_{Bl} \rho_{Bl} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

とかかれる⁽⁸⁾。エンタルピーの流れ $H \mathbf{V} \rho$ はこれもちいて、

$$H \mathbf{V} \rho = \bar{H}_{As} \rho_{As} \mathbf{V}_{As} + \bar{H}_{Bs} \rho_{Bs} \mathbf{V}_{Bs} + \bar{H}_{Al} \rho_{Al} \mathbf{V}_{Al} + \bar{H}_{Bl} \rho_{Bl} \mathbf{V}_{Bl} \quad (17)$$

とかかれる。ところで、合金の部分モルエンタルピーは、ある標準状態のエンタルピー H_i^0 を基準として、一般に、

$$\bar{H}_i = H_i^0 + \bar{\Delta H}_i \quad (18)$$

とかかれるが、知りうる量は $\bar{\Delta H}_i$ である。(14)~(18)式の関係を(10)式のエネルギー保存式へ代入し、質量保存式(9)の関係を適用して整理すると、 H_i^0 はすべて消去されてつぎのエネルギー保存式をうる。

$$\begin{aligned} \{ \Phi_A (\bar{\Delta H}_{As} - \bar{\Delta H}_{Al}) + \Phi_B (\bar{\Delta H}_{Bs} - \bar{\Delta H}_{Bl}) \} + \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \frac{\partial T}{\partial t} \\ = -\text{div } \mathbf{J}_Q - \{ \rho_{As} \mathbf{V}_{As} \cdot \text{grad } \bar{\Delta H}_{As} + \rho_{Bs} \mathbf{V}_{Bs} \cdot \text{grad } \bar{\Delta H}_{Bs} \\ + \rho_{Al} \mathbf{V}_{Al} \cdot \text{grad } \bar{\Delta H}_{Al} + \rho_{Bl} \mathbf{V}_{Bl} \cdot \text{grad } \bar{\Delta H}_{Bl} \} \end{aligned} \quad (19)$$

(19)式の左辺第1項は凝固潜熱項であり、第2項は比熱項であり、また右辺第1項は熱伝導項であり、第2項は対流伝熱項である。なお、比熱項は合金の固相および液相のモル定圧比熱をそれぞれ、 C_{ps} および C_{pl} として、

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = C_{ps} \rho_s + C_{pl} \rho_l \quad (20)$$

とかかれる。

つぎに運動方程式を考慮するのであるが、はじめに質量の拡散を検討する。いま、固相や液相内での各成分のモル分率を n_{As} , n_{Bs} , n_{Al} , n_{Bl} であらわすと、先にもちいた、 ρ との間につぎの関係がある。

$$\left. \begin{aligned} \rho_{As} &= \rho_s n_{As}, & \rho_{Bs} &= \rho_s n_{Bs} \\ \rho_{Al} &= \rho_l n_{Al}, & \rho_{Bl} &= \rho_l n_{Bl} \\ n_{As} + n_{Bs} &= 1, & n_{Al} + n_{Bl} &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

つぎに、液相全体としての流れ速度(対流速度)を $\mathbf{V}_l$ 、また固相全体としての流れ速度(変位速度)を $\mathbf{V}_s$ であらわすと、各成分の拡散質量流は、

$$\left. \begin{aligned} n_{As}(\mathbf{V}_{As} - \mathbf{V}_s) &= -D_s \text{grad } n_{As} \\ n_{Bs}(\mathbf{V}_{Bs} - \mathbf{V}_s) &= -D_s \text{grad } n_{Bs} \\ n_{Al}(\mathbf{V}_{Al} - \mathbf{V}_l) &= -D_l \text{grad } n_{Al} \\ n_{Bl}(\mathbf{V}_{Bl} - \mathbf{V}_l) &= -D_l \text{grad } n_{Bl} \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

とあらわされる。ここで、 D_s および D_l はそれぞれ固相お

(8) H.B.Callen : *Thermodynamics*, John Wiley & Sons Inc., (1960), 47.

よび液相の成分拡散係数である。(21)式および(22)式に含まれる 10 個の関係式は、 $\rho_{As}, \rho_{Bs}, \rho_{Al}, \rho_{Bl}, V_{As}, V_{Bs}, V_{Al}, V_{Bl}$ という 8 個の未知関数をたとえば、 $n_{As}, n_{Al}, \rho_s, \rho_l, V_l, V_s$ という 6 個の未知関数に帰着させる。質量保存式(9)およびエネルギー保存式(19)は合計 5 個の独立な方程式からなっている。したがって上にのべた 6 個の未知関数に温度 T を加えた 7 個の未知関数に対しては、2 個の運動方程式が要求せられることになる。この運動方程式は液相および固相の運動に対してたてられるのが自然と思われる。ところで、運動方程式の誘導は凝固の形態に強く影響される。たとえば、凝固が完全に表皮形成形であれば、固相について熱変形の運動式が作られ、液相は、流体力学でよく知られた Navier-Stokes の式がそのまま適用されるであろう。しかし、ここで考えているような、溶湯内での結晶成長を含む系に対しては、これら既知の方程式はそのままでは適用できない。この論文ではこの運動方程式の誘導に関する複雑な議論に立ち入るのを避け、もっとも単純な場合、すなわち固相の運動も液相の運動も無視しうる場合を取扱うこととする。すなわち、

$$V_s=0, \quad V_l=0 \quad (23)$$

として凝固を考える。なお(23)式が成立するのは、凝固過程に振動や攪拌などがなく、しかも固相と液相の密度差が無視され、温度や濃度による密度変化も無視されたときである。すなわち、

$$\rho_s + \rho_l = \rho_0; \text{ constant} \quad (24)$$

とされるときであり、原子間隔についても当然、 $\lambda_s = \lambda_l = \lambda_0; \text{ constant}$ とみなされる。(24)式の関係は、質量保存式の一つの独立性を失わせる。また(23)式は運動方程式を不要にする。凝固過程を記述するのに、 $\rho_s, T, n_{As}, n_{Bs}$ の四つの未知関数をとると、(20)~(24)式の関係を代入して、結局、つぎの四つの基礎方程式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho_s n_{As})}{\partial t} &= \Phi_A + \text{div}(\rho_s D_s \text{grad } n_{As}) \\ \frac{\partial \rho_s}{\partial t} &= \Phi_A + \Phi_B \\ \frac{\partial}{\partial t} \{(\rho_0 - \rho_s) n_{Al}\} &= -\Phi_A + \text{div}\{(\rho_0 - \rho_s) D_l \text{grad } n_{Al}\} \\ \Phi_A(\Delta H_{As} - \bar{\Delta} H_{Al}) + \Phi_B(\Delta H_{Bs} - \Delta H_{Bl}) + \\ &\quad \{C_{ps}\rho_s + C_{pl}(\rho_0 - \rho_s)\} \frac{\partial T}{\partial t} \\ &= \text{div } K \text{grad } T + \rho_s D_s \text{grad } n_{As} \cdot \text{grad}(\Delta \bar{H}_{As} - \Delta \bar{H}_{Bs}) \\ &\quad + (\rho_0 - \rho_s) D_l \text{grad } n_{Al} \cdot \text{grad}(\Delta \bar{H}_{Al} - \Delta \bar{H}_{Bl}) \end{aligned} \quad (25)$$

なお、(25)式に含まれる Φ_A, Φ_B は(8)式で与えられるが、これに含まれる f は、

$$\rho_s = \rho_0 N k_V f^3 \quad (26)$$

の関係によって ρ_s に変換される。

V. 非平衡な活量とエンタルピーの推定

前節で誘導した基礎方程式には活量と部分モルエンタルピーが含まれているが、これらは、あらかじめ、温度や濃度の関数として与えられねばならない。凝固の進行途中に液相や固相がとる温度や濃度は、平衡濃度、すなわち、Fig. 2 の状態図に示す液相線や固相線上の濃度からずれて、たとえば同図に示す PP' 線あるいは QQ' 線上にくる。PP' 線上にある固相はそれ自体としては一つの安定状態であるが、QQ' 線上にある液相は不安定状態であり、この状態にある液相の熱力学量は平衡熱力学的には測定できないことになる。そこで、ここに何らかの熱力学的モデルを導入してこの状態での熱力学量を理論的に推定することが必要となる。この論文では、正確さよりも便利さを重視して単純なつぎの取扱いをすることとする。

Fig. 2 Schematic diagram of non-equilibrium states during solidification; PP' and QQ' are concentrations of the solid and the liquid respectively

まず、固相の活量を Raoult の法則にしたがうものとみなす。このとき、固相の活量は、

$$a_{As} = n_{As}, \quad a_{Bs} = n_{Bs} \quad (27)$$

とかかれる。つぎに液相の活量は、液相線上での活量係数 k_A 、および k_B がそのまま適用できると仮定する。このとき液相の活量は、

$$a_{Al} = k_A n_{Al}, \quad a_{Bl} = k_B n_{Bl} \quad (28)$$

によってあらわされる。活量係数 k_A 、および k_B は、状態図の平衡からもとめられ、

$$k_A = \frac{n'_{As}}{n'_{Al}}, \quad k_B = \frac{n'_{Bs}}{n'_{Bl}} \quad (29)$$

とかかれる。ここで n'_{As}, n'_{Al} はそれぞれ固相線および液相線上の A 成分濃度であり、 n'_{Bs}, n'_{Bl} は B 成分濃度である。したがって、この場合活量係数は分配係数と等しい。

つぎにエンタルピーを求める。圧力温度が一定のとき、部分モルエンタルピーは、Clausius-Clapeyron の式を用いて一般に、

$$\Delta \bar{H}_i = -RT^2 \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \quad (30)$$

とかかれる。非平衡な状態に対してもこの関係が拡張しうるものとして、(27)および(28)式の関係を代入すると、

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_{As} &= \Delta \bar{H}_{Bs} = 0 \\ \Delta \bar{H}_{Ai} &= -RT^2 \frac{\partial \ln k_A}{\partial T} \\ \Delta \bar{H}_{Bi} &= -RT^2 \frac{\partial \ln k_B}{\partial T} \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

とかかれる。(31)式によれば、結局、非平衡凝固のエントルピーも平衡凝固のエントルピーに等しいとしたことになる。

とくに固相線がほぼ直線として、

$$T = T_{Af} - \beta n'_{Bs} \quad (32)$$

とあらわされ、 k_B が温度に無関係に一定とみなしうるときには、

$$\left. \begin{aligned} \Delta \bar{H}_{Bi} &= 0 \\ \Delta \bar{H}_{Ai} &= \frac{\beta(1-k_B)RT^2}{(\beta+T-T_{Af})(k_B\beta+T-T_{Af})} \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

とあらわされる。ここで T_{Af} は、A金属の融点であり、 β は固相線の勾配である。

VI. Al-4.5% Cu 合金平板の凝固計算例

前節までに誘導された基礎方程式の具体的な適用例として、今、Al-4.5% Cu 合金を 700°C で金型に鋳込み、平板

鋳物を作る場合をみえる。Table 1 はこの計算に用いられた物性値であり、Table 2 は鋳造の条件をまとめたものである。また Table 3 は、この系に対する基礎方程式の全体を示したものである。この表で(3-1)から(3-3)式は金型の内外の熱移動を記述する通常の伝熱式である。(3-5)から(3-8)式が基礎式(25)から誘導されたものであり、(25)式の両辺を、合金の密度 ρ_0 (固液両相について、また温度濃度に対して独立で一定と仮定した) で割り、(25)式の未知関数 ρ_s のかわりに $w = \rho_s / \rho_0$ をとることによって導かれる。なおこのようにとった w は、一般に固液両相の混合体からなる鋳物内の各点で、固相がどれだけあるかという質量割合を示している。すなわち $w=0$ のときはすべてが液相であり、 $w=1$ のときはその点がすべて固相となったことを示す量となり、ここでは凝固率と呼ぶことにする。また、(3-5)および(3-6)式に含まれる Φ'_A および Φ' は、それぞれ(3-11)式および(3-12)式で示されるように Φ_A および $\Phi_A + \Phi_B$ の値を ρ_0 で割ったものであり、(8)式に(5)式を代入し、(26)、(28)、(32)および(21)式の関係を用いて整理されたものである。また、(3-8)式に含まれる h は(3-13)式で示され、(33)式の関係が用いられている。Table 3 に含まれる(3-4)式および(3-9)式の境界条件は、

Table 1 Used data of the properties of alloy and mold

Properties	Notations	Units	Values
Al-Cu alloy			
melting point of Al	T_{Af}	°K	933
gradient of solidus line	β	°C	4470
distribution coefficient of Cu	k_B	—	0.144
diffusion coefficient in liquid	D_l	cm ² /sec	7.0×10^{-5}
diffusion coefficient in solid	D_s	cm ² /sec	1.4×10^{-9}
thermal conductivity of liquid	K_l	cal/cm sec°C	0.22
thermal conductivity of solid	K_s	cal/cm sec°C	0.54
heat capacity of alloy	C_p	cal/mol°C	7.0
density of alloy	ρ_0	mol/cc	9.07×10^{-2}
distance between atoms*)	λ_0	cm	2.62×10^{-8}
Steel mold			
thermal conductivity	K_m	cal/cm sec°C	0.111
heat capacity	C_m	cal/g°C	0.12
density	γ_m	g/cc	7.8

*) Derived from the relation, $\lambda_0 = \sqrt[3]{1/\rho_0 N_a}$, where N_a is Avogadro's number

Table 2 Casting conditions used in calculation

Descriptions	Notations	Units	Values
Weight percent of Cu in alloy	—	%	4.5
Temperature, of pouring	T^0	°C	700
of mold, initial	T_m^0	°C	20
of atmosphere	T_a^0	°C	20
Thickness, of casting	$2L$	cm	10
of mold	mL	cm	10
Heat transfer coefficient, at mold-casting interface	α_m	cal/cm ² sec °C	0.01
at mold-atmosphere interface	α_a	cal/cm ² sec °C	0.001

Table 3 Equations for plate casting

Descriptions	Equations
Atmosphere-mold interface ($x = -mL$)	$K_m \frac{\partial T_m}{\partial x} = \alpha_a (T_m - T_a)$ $T_a : \text{constant, atmosphere temperature} \quad (3-1)$
Mold ($-mL < x < 0$)	$\frac{\partial T_m}{\partial t} = \frac{K_m}{C_m \gamma_m} \frac{\partial^2 T_m}{\partial x^2} \quad (3-2)$
Mold-casting interface ($x=0$)	$K_m \frac{\partial T_m}{\partial x} = \{K_l + (K_s - K_l)w\} \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha_m (T - T_m) \quad (3-3)$
	$\frac{\partial n_{As}}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial n_{Al}}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial w}{\partial x} = 0 \quad (3-4)$
Casting ($0 < x < L$)	$\frac{\partial (n_{As} w)}{\partial t} = \phi'_A + D_s \left(w \frac{\partial^2 n_{As}}{\partial x^2} + \frac{\partial w}{\partial x} \frac{\partial n_{As}}{\partial x} \right) \quad (3-5)$
	$\frac{\partial w}{\partial t} = \Phi' \quad (3-6)$
	$\frac{\partial}{\partial t} \{n_{Al}(1-w)\} = -\phi'_A + D_l \left\{ (1-w) \frac{\partial^2 n_{Al}}{\partial x^2} + \frac{\partial n_{Al}}{\partial x} \frac{\partial w}{\partial x} \right\} \quad (3-7)$
	$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{C_p \rho_0} \left[h \phi'_A + \{K_l + (K_s - K_l)w\} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + (K_s - K_l) \frac{\partial w}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x} + D_l (1-w) \frac{\partial n_{Al}}{\partial x} \frac{\partial h}{\partial x} \right] \quad (3-8)$
Center of casting ($x=L$)	$\frac{\partial n_{As}}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial n_{Al}}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial w}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (3-9)$
Initial conditions ($t=0$)	$\begin{aligned} T_m &= T_m^0 : \text{uniform temperature} \\ T &= T^0 : \text{uniform temperature} \\ n_{Al} &= n_{Al}^0 : \text{uniform concentration} \\ w &= w^0 : \text{uniform fraction of sol.} \\ &\quad (\text{uniform distribution of nucleus}) \end{aligned} \quad (3-10)$
Notations	$w = \rho_s / \rho_0 : \text{fraction of solidification}$
	$\phi'_A = \Phi_A / \rho_0 = 3 \frac{D_l}{\lambda_0} (N k_B)^{1/3} \omega^{2/3} \left(n_{Al} - \frac{k_B \beta + T - T_{Af}}{\beta + T - T_{Af}} n_{As} \right) \quad (3-11)$
	$\Phi' = \frac{\Phi_A + \Phi_B}{\rho_0} = 3 \frac{D_l}{\lambda_0} (N k_B)^{1/3} \omega^{2/3} \frac{k_B - 1}{k_B} \left(1 - \frac{\beta}{\beta + T - T_{Af}} n_{As} \right) \quad (3-12)$
	$h = \Delta \bar{H}_{Al} \rho_0 = \frac{R \rho_0 \beta (1 - k_B) T^2}{(\beta + T - T_{Af}) (k_B \beta + T - T_{Af})} \quad (3-13)$

それぞれ $x=0$ および $x=L$ の面を通過する質量または熱の流れがないことから導かれる。

ところで、計算にあたってただちに導入出来ない値として N と k_V がある。これらの値は、実際には、凝固途中でも変化する値とみられるが、今は、これを定量化する根拠がない。そこでここでは、これらを常数と考え、仮に $Nk_V = 1000$ 個/cm³ とし計算を実行することにする。この値は、たとえば、立方体結晶の成長とみれば、 $N=1000/8=152$ 個/cm³ となり、凝固完了時において一辺が 0.2 cm の結晶ができあがることに相当する。もし、 Nk_V の値を大きくとれば、(3-11)式および(3-12)式において、 ϕ'_A および Φ' がそれだけ大きくなるようにみえるが、実際は、 ϕ'_A および Φ' は伝熱によって律速されているので、 ϕ'_A および Φ' の

値はあまりかわらず、むしろ、(3-11)および(3-12)式の最後のかっこの中の値がより小さくなる。すなわち、温度と濃度の関係がより平衡に近いところで凝固が進行するように作用する。

計算は差分方程式になおした数値計算により、鑄物および鑄型の計算区間をそれぞれ 10 分割して計算する。また計算法は、熱伝導方程式の陽的解法を準用し、計算の時間間隔は、安定性を考慮して、 $\Delta t = C_p \rho_0 \Delta x^2 / K_s / 2.5$ とした⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

ところで、数値計算にあたって生ずるこの方程式系特有の困難があり、それは Table 3 に含まれる凝固速度式、 ϕ'_A および Φ' に含まれる係数、 $3 D_l (N k_V)^{1/3} / \lambda_0$ がきわめて大きな値となることである。このため、濃度 n_{As} 、および

(9) W.F.Ames: *Nonlinear Partial Differential Equations in Engineering*, Academic Press, (1965), 315.

(10) G.E.Forsythe and W.P.Wasow: *Finite Difference Method for Partial Differential Equations*, John Wiley & Sons Inc., (1960).

n_{Al} が平衡値からわずかにずれると、非常に大きな凝固速度が生れ、差分方程式系の安定性を著しく害する。そこで、ここでは、つぎのような手法を導入した。まずある時刻、 t の値から $t+\Delta t$ の値を求めるにあたって、 $t+\Delta t$ で n_{As} および n_{Al} は平衡値にあるものと仮定して、温度 T と凝固率 w を計算し、つぎにこの T と w をもちいて、 n_{As} と n_{Al} を修正するという方法である。

Fig. 3 はこのようにして計算された鋳物各部の冷却曲線であり、(1)は鋳壁部分($x=0$), (2)は鋳壁と鋳物の中間点($x=2.5$ cm), (3)は鋳物の中心点($x=5$ cm) のものである。これらの冷却曲線は実測された冷却曲線に比較的近いものであるが、このことの詳細については別の報告にゆずる。**Fig. 4** は、(1), (2)および(3)の各点での凝固率の変化を示している。注目されることは、鋳壁部(1)が凝固を完了してから(2)や(3)の点が凝固するのではなく、(1)に液相が残っている時にすでに(2)や(3)が凝固を開始していることである。そして、凝固の終了に近づくほど、鋳物の外より、中の方が凝固がよく進み、最終的に凝固が完了するのは、中も外もあまり変わらないという点である。

Fig. 5 は鋳物内での凝固率の分布が時間とともにかわる様子を示している。上にのべたような、きわめて固液共存性の強い凝固過程の進行がよく分る。**Fig. 6** は温度分布が時間とともに変わる様子を示している。凝固が鋳壁部で開始

Fig. 3 Changes of temperature: (1); mold-casting interface, (2); the middle point between the mold and the center, (3); the center of casting

Fig. 4 Changes in the fraction of solidification: (1); mold-casting interface, (2); the middle point between the mold and the center, (3); the center of casting

Fig. 5 Distributions of fraction of solidification in casting

Fig. 6 Distributions of temperature in casting during solidification

Fig. 7 Distributions of solidus concentration (solid lines) and liquidus concentration (dotted lines)

されると(鋳込み後9秒), 溶湯内の温度は平らになって行き、凝固が完了に近づくとき、再び鋳物内の温度差が大きくなる。Fig. 7 は固相および液相の Al モル分率の鋳物内における分布の変化をみたものである。温度の低い鋳壁部の方が中心より常に Al の濃度が低くなり、凝固過程は Al が中心から鋳壁に向かって拡散する過程である。したがって、最終的にえられる鋳物内には、鋳壁部に Al が高くなったマクロ偏析が生じる。Fig. 7 の 360 秒の実線

Table 4 Distribution of solidus concentration after completion of solidification (in mole fraction of aluminum)

Distance from mold wall (cm)	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
Concentration	0.98063	0.98035	0.98035	0.98035	0.98034	0.98032

は、鋳壁から約 2 cm まで凝固が完了して、この部分のマクロ偏析がみえている。368 秒たって完全に凝固した後の濃度分布は Table 4 のようであった。この場合マクロ偏析の値はきわめて小さい。最後に、凝固過程にある鋳物内のある点の温度と固相および液相濃度の関係をみると、この鋳物の凝固では、全過程を通じて、きわめて平衡に近い。すなわち、状態図における固相線および液相線から濃度がずれる程度は、モル分率で $10^{-6} \sim 10^{-9}$ であった。

VII. 考 察

2 元合金の凝固過程を理論的に計算しようという初期の目的は一応達成されたものと考ええる。しかし、この理論の組立ておよび計算の途中には、いくつかの単純化が行われている。この中のあるものは結果に重大な影響を及ぼすであろうし、またあるものは、大した影響を及ぼさないであろう。最初にこのことについて考察する。

まず、凝固速度式(8)または、Table 3 に示された、 ϕ/A および ϕ' に注目する。このとき、速度係数 $3D_l(Nk_V)^{1/3}/2_0$ が非常に大きな値となるため、凝固はきわめて平衡に近いところで進行することが計算結果にもみられた。今、もしこの速度係数にかなりの誤差が含まれていたとすると、濃度の平衡値からのずれはその分だけ変化するが、このことによって凝固の形態や、濃度の分布が受ける影響はきわめて僅かである。したがって第 II 節や III 節で速度係数の決定のために導入したいくつかの荒っぽい単純化は結果に対してさほどの影響を及ぼさないであろう。つぎに IV 節で行った単純化の中で特に重要と思われるのは、液相および固相の運動の無視である。凝固途中の鋳物内には Fig. 7 でみられたようなかなりの濃度分布があることになるが、この中でもし固相と液相が相対的に移動をおこせば、平衡値からのずれが大きくなり、ただちに大きな凝固または溶解速度が生れて、温度および濃度の分布は根本的に変化することになる。実際の凝固過程にはこのような運動が多かれ、少なかれ存在するから⁽¹¹⁾、ここで計算された結果は少なくともその分だけ実際からずれているはずである。つぎに、V 節で行った活量とエンタルピーの推定に関する単純化であるが、これも、凝固が平衡にきわめて近いところで行われているという結果からみれば、たとえば正則溶液のモデルや、その他のより高精度のモデルを導入しても、結果はそれほど影響を受けないであろう。エンタルピーの推定を Clausius-Clapeyron の式で行ったが、合金の固相線および

液相線が曲線であるような場合には、大きな誤差を生ずることがあり注意を要する。Al-Cu のように両平衡線がほとんど直線である場合には比較的誤差は少ないものと考ええる。

最後に具体的な平板の数値計算で得られた結果が固液共存性の強い凝固であったことについて考察する。この論文の取扱いでは界面エネルギーの効果を無視している。この効果は結晶の核が小さいときに強くあらわれ、核や結晶が大きくなると急激に薄くなる。したがって最初からこのような条件が満足されるような比較的汚い溶湯に対してよく合致するように思われる。このような条件が満足されないきれいな溶湯に対しては、冷却曲線にいわゆる過冷の挙動があらわれ、凝固の形態はより表皮形成形に近づく筈である。このような界面エネルギーの効果を考慮した取扱いについては、後の報告にゆずることとしたい。

VIII. 結 言

初晶反応のみを行う 2 元合金の鋳物が鋳型内で凝固する過程を記述する基礎方程式が非平衡熱力学的手法と結晶成長の理論の結合によって作られた。1 次元平板の鋳物についてこの方程式を数値計算した結果、温度、濃度、凝固率分布およびその時間変化が計算された。鋳物の大きさ、鋳込み温度、合金の添加率、鋳型の材質や厚さ、および予熱温度というような鋳造条件が凝固形態や、偏析などに及ぼす影響はこの方程式をもちいて数値計算可能である。

核とその界面エネルギーの寄与および溶湯の流動は、凝固の形態や偏析に強い影響を与えるが、この論文で誘導された方程式では無視されている。共晶を伴う合金の取扱いとともに今後に残された問題である。

Nomenclature

- A : name of component of alloy
- a : activity
- B : name of component of alloy
- f : representative length of crystals
- G : molar free energy
- H : molar enthalpy
- h : enthalpy per unit volume
- J_Q : vector of heat flux
- K : thermal conductivity
- k : activity coeff. or distribution coeff.
- k_V : geometrical factor of crystals
- N : number of crystals per unit volume

(11) A. Ohno and H. Soda : Trans. ISIJ, 10 (1970), 13.

n : mole fraction
 S : surface area of crystal
 t : time coordinates
 V : volume of crystal
 $\mathbf{V}$: vector of flow velocity
 w : fraction of solidification
 x : space co-ordinates
 α : heat transfer coefficient
 β : gradient of solidus line
 λ : atomic distance
 ρ : mole numbers per unit volume

Superscripts
 — : partial quantity
 0 : initial value
 $'$: equilibrium or modified value
 Subscripts
 $_0$: standard value
 A, B : names of components
 $_s$: solidus phase
 $_l$: liquidus phase
 $_m$: mold
 $_a$: atmosphere
 $_i$: general name of components

高完全度銅結晶の降伏

頓田英機* 北島貞吉** 海江田弘也**

Hideki Tonda, Sadakichi Kitajima and Hiroya Kaieda : Yielding of Highly Perfect Copper Crystals. Highly perfect copper crystals with average dimensions of $5 \times 5 \times 50$ mm were prepared by thermal cyclic annealing. The density of grown-in dislocations was about $10^3/\text{cm}^2$ and none or few of sub-grain boundaries were observed. Detailed observations of the dislocation motion and multiplication were carried out in connection with the stress-strain curves at the stress levels before and after the macroscopic yielding, using an etch pit technique. The main results are as follows.

(1) The dislocation mobility at a low stress level was much higher than those obtained by other workers but decreased with elevating stress level. (2) Dislocation multiplication occurred abruptly in a wide region of crystals, resulting in rushing into a sharp yielding in contrast with the results by others. (3) The macroscopic yield stresses (=dislocation multiplication stress) were settled down at a nearly constant value of $10.5 \pm 1.5 \text{ g/mm}^2$.

The yielding mechanism is discussed in terms of the propagation of dislocation multiplication onto the other parallel slip planes by elastic interactions between the dislocation groups from a certain trigger source and new sources.

(Received August 14, 1972)

I. 緒 言

Young⁽¹⁾の純銅結晶(99.999%)についての初期の実験によれば、同一母結晶から切り出し、初転位密度が $\rho_0 = 5 \times 10^3 \sim 10^5/\text{cm}^2$ の範囲にあり、亜結晶粒径が $D = 0.1 \sim 4 \text{ mm}$ の結晶の増殖開始応力は $\tau_m = 18 \text{ g/mm}^2$ であり、降伏応力は $\tau_y = 35 \sim 65 \text{ g/mm}^2$ で、広い分散を示した。かかる結果

より、Youngは転位運動に対する障害としての不純物が降伏の支配因子であるとした。その後Youngら⁽²⁾⁽³⁾はX線トポグラフィによる研究から、降伏現象はgrown-in転位そのものに依存するintrinsicなものでないと結論した。鈴木⁽⁴⁾⁽⁵⁾、丸川⁽⁶⁾らはYoungとほぼ同様の方法で作製した銅結晶の τ_y の ρ_0 依存性が三つの範囲で異なることを示した。これらを不純物、転位間の相互作用ならびに結晶の高完全度性等からそれぞれ説明した⁽⁶⁾。また、Argon⁽⁷⁾は

* 九州大学大学院、現在：熊本大学工学部(Graduate School, Kyushu University, Fukuoka. Present address: Faculty of Engineering, Kumamoto University, Kumamoto)

** 九州大学工学部(Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

(1) F.W.Young : J. Appl. Phys., **33**(1962), 963.

(2) F.W.Young and F.A. Sherrill : Can. J. Phys., **45**(1967), 757.

(3) F.W.Young : *Dislocation Dynamics*, McGraw-Hill, (1968).

(4) 鈴木 平 : 金属物理, **6**(1965), 253.

(5) 鈴木 平 : 格子欠陥と金属の機械的性質, 丸善, (1967), 223.

(6) 丸川健三郎 : 金属学会会報, **8**(1969), 569.

(7) A.S.Argon and W.T.Brydges : Phil. Mag., **18**(1968), 817.