パターンとしてみたデンドライト組織の多変量解析*

三 浦 維 四** 中 野 毅**

Ishi Miura and Tsuyoshi Nakano : Multivariate Analysis of Dendrite Structures from the Standpoint of Pattern Recognition.

Dendrite structures have been studied from the standpoint of solidification theory. In this paper, they were treated from the standpoint of pattern recognition. Multivariate analysis was applied to the dendrite structures; length (L), width (M) and spacing (N) of the stalks and length (l), width (m) and spacing (n) of the arms were measured as variables, and then solidification rate (R), content of added element (C) and temperature gradient (G) at the solid-liquid interface were obtained.

Experiments were done on Ag-Pd alloys (investment casting) or Al-Cu alloys and Ag-Sn alloys (unidirectional solidification) and 10~100 measurements were made on each specimen.

The analysis of the variance and of the correlation coefficient were done to determine these many variables as statistical problems. The results obtained are as follows: l is significant for C and has no significance to R in unidirectional solidification. M is not significant to C but significant to R in the investment casting. This means that R plays an important role in the pattern. The problems concerning the correlation matrix are as follows: M and m have a strong correlation, and the correlation between m and n suggests a relation to the distribution of solutes. N shows a strong independency. These correlations are tabulated.

(Received October 19, 1973)

I. 緒 言

いままで、ある金属組織が共晶組織であるとか、柱状組織であるとかの判定は、きわめて微妙な脳の働きによっており、脳がどのようにして組織の判定を行なうかのメカニズムについては、きわめて興味あることにかかわらず、まだほとんどわかっていないようである。

ここでは、このような金属組織の認識の問題について、いままでのいわゆる金属組織学的な取扱いはまるで違った方法つまりパターン認識論の基礎理論の一つと考えられている多変量解析を金属組織に適用してみた場合の問題が述べられている。

金属組織としてはデンドライト組織が選ばれており、デンドライト組織をパターンつまり図形の一種と考えた場合、これらの図形の寸法や角度間の関係が重要となってくるが、これらの多数の変量間の関係に関して多変量解析的な考えの下に数値実験が行なわれた。

このような金属組織の取扱ひ方については、画像定量化装置のような情報処理に関する研究は若干行なわれているが、基礎問題としてのシミュレーション手法による数値計算的研究は、まだほとんど行なわれたことがない。

II. 実 験 方 法

デンドライト組織を求めた合金系は Ag-Pd 系合金, Ag-Sn 系合金, Al-Cu 系合金の 3 種類である。

これらの試料作成に用いた純金属の純度は Al, 99.999%, Cu 99.999%, Ag 99.9%, Pd 99.99%, Sn は試薬特級である。

Ag-Pd 系合金は Pd の添加量を重量で(以下同じ) 5, 10, 15% とし、クリストバライト埋没材を鋳型とし、ロストワックス法により遠心鋳造を行ない、この場合の鋳型温度を、常温, 500, 700°C とし、径 5 mm, 長さ 10 mm の円柱状の試料を得た。

また、Al-Cu 系合金, Ag-Sn 系合金については一方凝固法によって試料作成を行なったが、その添加量は Al-Cu 合金の場合、Cu の添加量は 10, 15, 20% であり、Ag-Sn 合金の場合、Sn の添加量は 4, 7, 10% である。これらの合金は一方凝固炉中に装入され、液相線より 50°C 以上に 30 分間保持後一方に凝固を行なった。鋳型は原子力材用黒鉛ルツボを使用し、Al-Cu 合金のとき、内径 9.5 mm, Ag-Sn 合金のとき内径 5.5 mm で長さはともに 100 mm であった。温度測定は鋳型の 3 カ所において熱電対によって行ない、これによって温度勾配を求めた。

Table 1 および Table 2 には Al-Cu 系および Ag-Sn 系合金の試料作成の場合の凝固速度および Al-Cu 系合金に対する固液界面における温度勾配を示した。

以上の試料について、Ag-Pd 系合金では縦断面、Al-Cu 系合金では凝固方向に平行および垂直な断面、Ag-Sn 系合金では、平行面では主にセリュラ組織であり、その垂直面はデンドライト状組織を示したので、垂直な断面について

** 東京医科歯科大学医工用器研究所 (Institute for Medical and Dental Engineering, Tokyo Medical and Dental University, Tokyo)

* 1973 年 4 月金属学会東京大会に発表; 金属現象のシミュレーションに関する研究 (第 1 報)

Table 1 Solidification condition of Al-Cu alloys.

		Al-10% Cu		Al-15% Cu		Al-20% Cu	
		G (°C/cm)	R (cm/hr)	G (°C/cm)	R (cm/hr)	G (°C/cm)	R (cm/hr)
G 1	R ₁	70	186.5	63	183.2	100	173.0
	R ₂	65	86.2	100	89.0	87	87.6
G 2	R ₁	53	177.9	41	190.1	47	182.2
	R ₂	47	86.7	47	87.2	47	88.1

Table 2 Solidification condition of Ag-Sn alloys.
(cm/hr)

Rate of solidification	Ag-4% Sn	Ag-7% Sn	Ag-10% Sn
R ₁	3.7	3.6	3.6
R ₂	13.6	12.8	13.6
R ₃	28.2	27.7	27.9

顕微鏡組織を求めた。そのときの腐食液は、Ag-Pd 系合金では $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 5 : 6$ ，Al-Cu 系合金では， $\text{NaOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 9$ ，Ag-Sn 系合金では $\text{NaCN} : \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] : 3\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 10$ (電解エッチ) を用いた。
Photo. 1, 2 および 3 にその例として Ag-Pd 系合金，Al-Cu 系合金，および Ag-Sn 系合金の組織の写真を示した。これらの写真は同一合金系について倍率が同一になるように，十分な注意を払い，すべての試料について求められた。

Photo.1 Microstructure of Ag-15 Pd alloy.
(Mold temp. 500°C) ($\times 52 \times \frac{2}{3}$)

Photo.2 Microstructure of Al-10 Cu alloy.
($R = 186.5 \text{ cm/hr}$, $G = 70^\circ\text{C/cm}$)
($\times 45 \times \frac{2}{3}$)

Photo.3 Microstructure of Ag-10 Sn alloy.
($R = 27.90 \text{ cm/hr}$, $G = 50^\circ\text{C/cm}$)
($\times 23 \times \frac{2}{3}$)

デンドライト組織を示すための記号を **Table 3** に示した。すなわち，デンドライト組織を幹(主軸)と枝(アーム)にわけて考え，それぞれの長さ，幅，間隔および場合によっては，幹と枝とがなす角度(傾斜)について測定を行なった。その測定数は試料の関係で場合によって異なるが，10~100 である。

また，Table 3 に凝固条件を示す記号もともに示した。一般に凝固条件を定める最も大きな因子は凝固速度，固液界面における温度勾配および合金に含まれる溶質原子あるいは添加元素の量と考えられているが，以下にこれらの因子をそれぞれ R, G, C の記号をもってあらわすこととした。

また，これらの各合金における濃度分布の問題もデンドライト組織の解析を試みる上に重要と考えられるので，EPMA によって各合金について線分析および面分析が試みられた。この場合の操作条件はたとえば Ag-Pd 系合金の場合，電圧 20 kV，電流密度 $0.05 \mu\text{A}$ ，Pd- La である。

Table 3 Key for dendritic pattern and solidification condition.

L	length of stalks
M	width of stalks
N	spacing of stalks
l	length of arms
m	width of arms
n	spacing of arms
α	inclination between stalks and arms
G	temperature gradient at solid-liquid interface
C	content of added element
R	solidification rate

以上のようにして得られた、きわめて多数の L, M, N 以下の諸数値について多変量解析中の分散分析および相関分析が適用された。これらの手法は電子計算機の発達とともに実際に展開されてきた新しい研究手段であるが、ここに、この報告で採用された方法を簡単に述べる。

いま、ここで必要な値を考えると凝固条件による変動の部分とその他の原因による変動の部分に関する問題に帰することができるから、いま、 F の値を次のようにおくと、

$$F = \text{mean square/error mean square} \quad (1)$$

ここに mean square の値は平方和(sum of square)を自由度(DF)で除したものであるから平方和(SS)の値を求めることが必要となる。要因 i および j を持つ平方和(SS) $_{ij}$ は、

$$(SS)_{ij} = n_{ij} \text{ var } x = \sum_j (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 \quad (2)$$

ここに $\text{var } x = x$ の variance, $\bar{x}_i = (\sum_j x_{ij})/n_i$, $n =$ 各要因ごとの測定個数

同じような方法で error mean square を求めることができる。

つぎに、各要因の相互作用について考えてみると、全平方和(SS)は i に関する平方和成分を S_i とおくと

$$(SS) = S_i^2 + R_1 \quad (3)$$

とおかれるから、 R_1 について同じように考えると

$$R_1 = S_j^2 + R_2 \quad (4)$$

R_2 はさらに

$$R_2 = S_{ij}^2 + R_3 \quad (5)$$

とおくことができるから、 S_{ij}^2 を求めることによって要因間の相互作用を求めることができる。

つぎに、各変量間の相関関係に関する計算が行なわれた。この計算はつぎのような式によって行なわれた。

いま、各測定値を x および y , その平均値を $\bar{x}$ および $\bar{y}$ とすると、 x, y に関する covariance の値は

$$\text{cov}(x, y) = \frac{1}{n} \sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \quad (6)$$

したがって、相関係数を K_{xy} とおくと、

$$K_{xy} = \text{cov}(x, y) / \sqrt{\text{var } x \cdot \text{var } y} \quad (7)$$

ここに variance は前述のとおりである。

これらの計算は IBM 360 によって行なわれた。

III. 結果および考察

デンドライト組織の成因について、いままで極めて多くの研究結果があり、これらの結果はたとえば Chalmers⁽¹⁾ や Winegard⁽²⁾ などの著書によくまとめられているが、まだ定性的な域を脱していない。これは固液界面附近の微小区域における熱流あるいは温度変化の測定がきわめて困難なことに起因すると考えられるが、これらの因果関係を考慮して、前記の計算結果を考えてみたい。

まず、EPMA の結果 (Fig. 1, 2) によると、幹を切断する方向の谷と山の差は枝のそれより一般に大きく、ことに

枝の場合はその山あるいは谷の高さ、深さにある程度の差があり、一定していないことが認められる。このことはデンドライト組織の形成に関して、その原因となる因子の不確定さを示すもので、偶然性による支配が大きいものと考えられる。しかし、一方向凝固の手法によった Ag-Sn 系合金あるいは Al-Cu 系合金では、このような不確定さはあまり認められない。

Fig. 1 Distribution of Pd concentration across seven primary arms by EPMA. (CPS: counts per second)

Fig. 2 Distribution of Pd concentration across a stalk by EPMA.

1. 分散分析

分散分析は前述の計算式によって求められ、非常に多くの結果が得られたが、これらのうちから代表的なものを選んで述べることにする。Table 4 は Al-Cu 系合金に関する予備計算に関する表で、SD (標準偏差) および SE (標準誤差) の値も参考のために示した。Index 1 は G すなわち固液界面の温度勾配、Index 2 は C つまり合金の添加量、Index 3 は R (凝固速度) をそれぞれ主因とするものにわけられている。

Table 5 は前述の式 (1) および (2) に従って実際に計算されたもので、それぞれ、 G, C, R を要因としたときの sum of square, mean square および F 値が示されている。

F 値欄のカッコ内に示された値 (α) は一般に信頼率あるいは $(1-\alpha)$ として危険率といわれる値で

$$\alpha = \int_F^\infty \frac{\phi_1^{\phi_1/2} \cdot \phi_2^{\phi_2/2} \cdot X^{(\phi_1/2-1)} dx}{B\left(\frac{\phi_1}{2}, \frac{\phi_2}{2}\right) (\phi_1 X + \phi_2)^{\frac{\phi_1+\phi_2}{2}}}$$

Table 4 Preliminary computation on Al-Cu alloys.

Index	No. of data	Mean	Standard deviation	Standard error
1 (G)	112	28.89	11.12	1.05
	114	33.87	11.60	1.09
2 (C)	72	36.13	12.74	1.50
	83	35.39	8.64	0.95
	71	21.94	6.93	0.82
3 (R)	115	31.18	12.80	1.19
	111	31.64	10.28	0.98

また、各合金の C, R, G に関する相互作用についての結果をまとめたのが、**Table 8** である。この場合の G に関する相互作用は Al-Cu 合金について示されている。

以上の計算結果から得られたことを表記すると、
 L は埋没鋳造で C, R に有意性をもつ
 M は埋没鋳造で C に無意性
 N は一方向凝固では C, R に無意性
 l は一方向凝固では C に有意性、 R に無意性
 m は一方向凝固、埋没鋳造ともに C, R, G に有意性
 α は C, R ともに有意性

Table 5 Analysis of variance table for n of Al-Cu alloys.

Source	Sum of square	Degree of freedom	Mean square	F
Mean	213813.98772	1	213813.93750	2850.56812 (1.000) **
G	1584.60325	1	1584.60303	21.12593 (1.000) **
C	8515.09031	2	4257.54297	56.76157 (1.000) **
R	9.17307	1	9.17307	0.12230 (0.273)
$G \times C$	1478.29628	2	739.14795	9.85432 (1.000) **
$C \times R$	162.15560	2	81.07779	1.08093 (0.659)
$R \times G$	203.03765	1	203.03765	2.70690 (0.899)
$G \times C \times R$	2008.52609	2	1004.26294	13.38884 (1.000) **
Error	16051.60177	214	75.00748	

** : significant

として求められ (ϕ_1, ϕ_2 : 自由度, B : 定数), 0.99 以上のとき有意であり (** 印), 0.95 ~ 0.99 のときやや有意 (* 印), 0.95 以下のとき無意 (無印) であることを意味している。

また、同様に G, C, R の 3 要因に関するそれぞれの相互作用についても計算値が示されている。

これらの計算は全試料について行なわれ、多量の結果が得られているが、それらをすべて示すことはそれほどの重要性を持たないと考えられるので省略し、これらの計算結果をまとめたものについて述べる。

Table 6 は Ag-Pd 系合金についてまとめた結果で、この場合のデンドライト・パターンは埋没鋳造によって得られているため、 M, l, m, n の値が主力となっている。またこの場合の G の値は測定できないので、 C, R および $C \times R$ (C と R の相互作用) の値が得られている。

これらの計算は各合金系全部について行なわれたので、この関係を一括して示したのが、**Table 7** である。Table 7 において、一印は無意であることを示し、空欄は測定値が存在しないことを示す。

Table 6 Results of analysis of variance for Ag-Pd alloys.

	M	l	m	n
C				
R				
$C \times R$	**	**	*	*
	**	**	**	**

** : significant * : somewhat significant
No star : insignificant

Table 7 Results of analysis of variance for each alloys.

		L	M	N	l	m	n	α
Al-Cu	C		**	—	**	**	**	
Ag-Sn			**	—	*	*	**	*
Ag-Pd		**	—		—	*	—	
Al-Cu	R		—	—	—	**	**	
Ag-Sn			**	—	—	**	**	**
Ag-Pd		**	**		**	**	**	
Al-Cu	G		**	**	*	**	**	

** : significant * : somewhat significant
— : insignificant

Table 8 Mutual effects of C, R and G on the analysis of variance.

		L	M	N	l	m	n	α
Al-Cu	$C \times R$		—	—	—	—	*	
Ag-Sn			**	**	—	**	**	**
Ag-Pd		**	**		**	**	—	
Al-Cu	$G \times C$		**	*	—	**	**	
Al-Cu			—	—	—	—	—	
Al-Cu			**	**	—	—	—	

** : significant * : somewhat significant
— : insignificant

分散分析は統計的な問題に属し、その再現性については確率に基づく議論によっており、研究者によってその解釈は見解のわかれるところであるが、いずれにしても、ここでとり上げた性格の問題は統計的ないしは確率的な問題として処理しなければならないのは当然であり、上記の計算を

あまり細部に至るまで、例えば物性測定値を扱うような方法で処理することは避けねばならないことと考えられる。

精密鑄造において、 M の値は合金元素の添加量より、むしろ凝固速度に依存するということは興味あることと考えられる。つまり、 M におよぼす影響は過冷却の問題が大きいということを示しているものと考えられる。また、幹の間の距離 N は立体的に考えるとその測定の仕方が困難で、ここに述べられた測定値がそのことを考慮に入れると、 l の値とは若干ニュアンスが違ふことが想像される。 l の値は一方向凝固の場合、 C によるが R によらないことは、凝固方向に直角なので、 R や G の影響が小さく、 C だけが利いてくることが考えられる。

2. 相 関 分 析

つぎに相関分析の結果および考察について述べる。方法の項で述べた計算によって得られた結果は非常に多くの数にのぼり、それらのすべてを示すことは分散分析の場合と同様あまり意味がないと思われるので、その典型的な一例を示すこととしたい。

Table 9 は Ag-Pd 系合金についての variable format を示すもので、cross product deviation が示されている。Col.1.....5 および Row 1.....5 はそれぞれ L, M, l, m, n を示すものである。また、**Table 10** は **Table 9** より導かれた Correlation matrix を示すもので、その符号は **Table 9** と同じである。

これらの結果より、相関の有意性、無意性を知ることができるが、それらの結果を表示したのが、**Table 11** である。ここに、*をもって示されたものは相関を示し、無印は無相関を示すものである。

このようにして、Ag-Pd 系合金、Ag-Sn 系合金および Al-Cu 系合金のすべてについてこのような表が得られたわけであるが、これらの結果を次のような手順に従って整理を行なってみた。

いま、例題を豊富にする意味で合金系をかえて、Ag-Sn 系合金の M について、計算結果をまとめてみると、**Table 12** に示されるような結果が得られる。

この表はたとえば、Ag-4 Sn 合金について凝固速度 R_1 のとき、 M の値と相関関係を持つものは、 N, m, n, α であることを示すものである。

Table 10 Multiple correlation analysis for Ag-Pd alloys.

Correlation matrix

Row	Col.1	Col.2	Col.3	Col.4	Col.5
1	1.0000	-0.1095	-0.0530	0.1877	0.1425
2	-0.1095	1.0000	-0.0943	0.3670	-0.2481
3	-0.0530	-0.0943	1.0000	0.3133	0.2824
4	0.1877	0.3670	0.3133	1.0000	0.0045
5	0.1425	-0.2481	0.2824	0.0045	1.0000

Table 11 Correlation coefficient test for Ag-Pd alloys.

Row	Col.1	Col.2	Col.3	Col.4	Col.5
1	****	—	—	—	—
2	—	****	—	*	—
3	—	—	****	—	—
4	—	*	—	****	—
5	—	—	—	—	****

Table 12 Results of correlation analysis for M of Ag-Sn alloys.

Specimen	Correlation
Ag-4 Sn (R_1)	$N m n \alpha$
Ag-7 Sn (R_1)	m
Ag-10 Sn (R_1)	$m n$
Ag-4 Sn (R_3)	m
Ag-7 Sn (R_3)	m
Ag-10 Sn (R_3)	$N m n$

R_1 and R_3 : refer to Table 2

同様に Ag-7 Sn, Ag-10 Sn についても凝固速度 R_1 および R_3 の場合が示されている。

これらの結果は分散分析の項において述べたように統計的問題に属しており、この結果は例えば物性値の測定値の意味するところとは根本的に異なっている。

したがって、この場合に共通して最も強く関係が示されているのは m の値で、 N, n, α が部分的に関与していると解釈するのが妥当のように思われる。また、全く関係を示さない項は l ということになる。このようにして Ag-Sn 系合金の N, l, m, n, α の値について同様な作業を行なって得られた結果が **Table 13** に示されるものである。

Table 12 および **13** は Ag-Sn 系合金について求められたものであるが、これらの値は Ag-Pd 系合金および Al-Cu 系合金についても求めることができるので、それらに

Table 9 Preliminary computation on correlation matrix for Ag-Pd alloys.

Cross product deviation

	Col.1	Col.2	Col.3	Col.4	Col.5
Sums	3420.4971	334.5996	483.1985	337.6992	263.7998
Means	114.0166	11.4867	16.1066	11.2566	8.6933
Row 1	71969.6250	-422.2866	-410.5322	783.4609	430.3140
2	-422.2866	206.6343	-39.1472	82.0924	-40.1324
3	-410.5322	-39.1472	833.6763	140.7584	91.7715
4	783.4609	82.0924	140.7584	242.1130	0.7813
5	430.3140	-40.1324	91.7715	0.7813	126.6583

Table 13 Results of correlation analysis for Ag-Sn alloys.

Key	Strong correlation	Correlation	No correlation
M	m	N n α	l
N	—	l	—
l	—	N	—
m	M	n α	—
n	—	M m α	—
α	—	M m n	—

Table 14 Results of correlation analysis for each alloys.

L	Ag-Pd alloys	Strongly related to l and m Related to M and n
M	Al-Cu alloys	Quite not related to N Related to l , m and n
	Ag-Sn alloys	Strongly related to m Related to N , n and α
	Ag-Pd alloys	Quite not related to l Strongly related to l and m Related to L and n
N	Al-Cu alloys	Quite not related to all
	Ag-Sn alloys	Related to l
l	Al-Cu alloys	Related to M and n
	Ag-Sn alloys	Related to N
	Ag-Pd alloys	Strongly related to L and M Related to m and n
m	Al-Cu alloys	Strongly related to n Related to M
	Ag-Sn alloys	Strongly related to M
	Ag-Pd alloys	Related to n and α Strongly related to L and M Related to l and n
n	Al-Cu alloys	Strongly related to m
	Ag-Sn alloys	Related to M and l
	Ag-Pd alloys	Related to M , m and α Related to M , L , l and m

ついて強調された部分のみをまとめた結果が Table 14 である。

Table 14 において示された複雑な関係を大きくわけて考えると、 L と N は相関する相手が一般的に少なくて、その他の場合には比較的多いことが知られる。これらを順次にみていくこととする。

L については埋没鋳造のとき l , m と強い相関、 M , n と弱い相関があらわれるが、一方向凝固ではすべてについてあらわれない。

M は一方向凝固のとき N と無相関関係であるが、 l , m , n と相関性があらわれることは興味あることである。しかし埋没鋳造のとき、総括的にいって m と強い相関があり、 n と相関関係がみられる。

また、 l , m , n については Table 14 にみられる通りである。

M と m の相関については、たとえば Fisher の理論から考えることが有効かも知れない。

Fisher⁽³⁾によると (Chalmers の著書による)、

$$M/2 = 2\gamma T_E/L(T_E - T_I)$$

であり、ここに γ = 表面張力、 L = 潜熱、 T_E = 平衡温度、 T_I = 先端温度。

このとき、 m の値も M と似たような挙動をとることが考えられる。

N がほとんど独立な値であることは、主軸間距離の問題から考えて理解しうることであるが、Ag-Sn 系合金において l と相関関係をもつのは幾何学的問題と思われる。

l は最も複雑な関係を示すが、明らかにいえることは、一方向凝固で n と相関関係を示すことである。このことは Fig. 1 に示すような溶質分配に関する問題に帰せられると考えられる。

この研究においては、 C に関する要因、 R に関する要因、 G に関する要因と L 以下の各符号の挙動との関係が求められると面白い結果が得られることが期待されたが、 C , R , G による影響を厳密に定めることはできず、およその傾向が求められたにとどまった。

しかし、一般的にいって N の値については、 $N = R^{-k}$ あるいは、 N (セルの大きさとして) $= a(\sqrt{-m(1-k)D/k}) \cdot \sqrt{(C/R)}$ など⁽⁴⁾ が知られており (ここに k = 分布係数、 m = 液相線の傾斜、 D = 拡散恒数、 a = 定数)、また C その他の影響についても多くの研究があるが^{(5)~(9)}、この場合における結果との関連については、さらに研究を進める必要があり、現在では結論が得られない。

凝固に関する問題として必要な因子に組成的過冷、動的過冷、凝固潜熱、分布係数、熱伝導度、および熱拡散の問題などがあり、これらの問題とパターンとを直接結びつけることは今後の問題に残されたが、生長方向に生長がおくれている間に横方向に生長することによってパターンが決まる——つまり、 M が小さく、その分だけ l や m の値が大きくなることは、Table 14 によって示されることがができる。

IV. 総 括

金属組織については、いままで状態図に対応して考えられ、合金の性格を決める重要な因子として研究が進められ金属組織学として一つの体系をなすに至っている。

この報告ではいままでのこれらの方法とはまったく立場をかえ、パターン認識論的な立場でとり扱ったら、どのような結果が得られるかについての研究が行なわれた。このような研究はまだ行なわれたことがない。

実際の取扱い方としては、金属組織の代表例としてデンドライト組織を選び、埋没鋳造法 (Ag-Pd 系合金) および一方向凝固法 (Al-Cu 系合金と Ag-Sn 系合金) によって得たデンドライト組織の幹の長さ (L) 幅 (M) 間隔 (N)、枝の長さ (l) 幅 (m) 間隔 (n) および幹と枝のなす角度 (α) の各測定値について多変量解析の手法によって分散分析および相関分析が行なわれた。

得られた結果はパターン解釈に関する方法論によってい

るので、これを直接いままでの凝固理論に立脚した考え方と対比させて考えることは思考の次元が異なるので、かなり無理があるものと思われるが、以下にパターンとしての意義が明らかにされた主な点を述べると次の通りである。

分散分析については温度勾配は M, N, m, n に対してパターンとして有意で l に対してやや有意であることが示された。また、凝固速度は一方向凝固のとき、 N と l に無意であり、 m と n には有意であることが示された。埋没鑄造の場合には、 N を除くすべてに対して有意である。添加元素の量の効果としては一方向凝固のとき N のみ無意で、埋没鑄造では L と m が有意であった。また、凝固速度、温度勾配、添加元素の量の間の相互作用についても求められた。

相関分析の結果によると、凝固速度、添加元素の量、固液界面の温度勾配の影響は、明瞭にみることはできなかったが、一般的な傾向として、Table 14 にみられるような相関性および無相関性がみられ、 M と m との相関問題は M に関する Fisher の式が m の場合も類似の問題として考えうることを示唆した。また、 m と n との相関が強いことは、溶質の配分問題に関係することと思われ、 M と n との相関は前二者の帰結と考えられる。また、 N は非常に独立性が強いことが示されたが、このことは興味あることと思われる。 N は一般に凝固速度によると考えら

れることが有力な作用を及ぼしていると思われ、また l は一方向凝固では n と相関があることが示された。

この研究を行なうに当って統計数理研究所第三研究部第一研究室長 植松俊彦博士に有益な御討論、御助言を頂き、また実際の計算については日本 IBM 中田瑞穂氏に大変お世話になったことを附記し、厚く感謝の意を表します。また実験の遂行に協力された持田 明君(当時芝浦工大学生)および瀬尾もと子さんに厚く感謝します。

文 献

- (1) B.Chalmers: *Principles of solidification*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1964), 87.
- (2) W.C.Winegard: *An introduction to the solidification of metals*, Institute of Metals, London, (1966), 1.
- (3) B.Chalmers: *ibid.*, 99.
- (4) 茨木正雄, 岡本 平, 岸武勝彦: 金属学会誌, **30** (1966), 1068.
- (5) 茨木正雄, 岡本 平: 金属学会誌, **31** (1967), 450; **32** (1968), 670.
- (6) P.K.Rohatgi et al.: *Trans. Met. Soc. AIME*, **239** (1967), 1737.
- (7) G.R.Kotler et al.: *Met. Trans.*, **3** (1972), 723.
- (8) R.D.Doherty et al.: *Met. Trans.*, **4** (1973), 115 and 125.
- (9) T.F.Bower et al.: *Trans. Met. Soc. AIME*, **236** (1966), 624.

液状陽イオン交換剤による金属イオンの溶媒抽出における アンモニウム塩の影響*

芝 田 隼 次** 堀 内 正***
伊与木 茂 樹**** 西 村 山 治**

Junji Shibata, Tadashi Horiuchi, Shigeki Iyoki and Sanji Nishimura: Effect of Ammonium Salts on the Solvent Extraction of Metal Ions with Liquid Cation Exchangers. It was clarified in this paper that the extraction of Cu(II), Co(II) and Ni(II) ions with di-(2-ethyl hexyl) phosphoric acid is not affected by ammonium ion, while the extraction with Versatic Acid 911 is considerably hindered. Theoretical treatment on the solvent extraction in the presence of ammonium ion was developed to predict the extent of hindrance to the extraction by the formation of metal ammine complexes in the aqueous phase. The experimental results are in fairly good accordance with the theoretical values.

(Received November 8, 1973)

I. 緒 言

液々溶媒抽出法による金属の分離と精製に関しては、数多くの報告があり、抽出機構、抽出特性および実際の工

業操作への応用について詳細に述べられている⁽¹⁾⁽²⁾。無機化合物を対象とする溶媒抽出法は分析化学の分野および核燃料処理の分野における応用に始まり、現在では抽出技術

** 関西大学工学部化学工学科(Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kansai University, Suita)

*** 関西大学大学院, 現在: 城陽市役所(Graduate School, Kansai University, Suita. Present address: Jyoyo City Office, Jyoyo, Kyoto)

**** 関西大学大学院(Graduate School, Kansai University, Suita)

* 1972 年 10 月金属学会名古屋大会に一部発表