サクシノニトリルの過冷デンドライト凝固速度に 及ぼす強制対流の影響

宮田 保 教 菅 原 清[†]
高 野 敦 志 垣 内 孝 弘

長岡技術科学大学工学部機械系

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 9 (1994), pp. 1055-1060

Dendritic Growth of Succinonitrile under Forced Convection in Supercooled Melt

Yasunori Miyata, Kiyoshi Sugawara,
Atushi Takano and Takahiro Kakiuti

Department of Mechanical Engineering, Nagaoka University of Technology, Nagaoka

The flow in the melt will affect the morphology of solidification but has rarely been studied quantitatively, because of difficulties in controlling melt flow near the tip of a dendrite. The supercooled melt in circular loop is partially heated to drive the melt and to cause the melt flow by buoyancy. The dendritic growth in this forced melt flow is studied for the supercooled pure succinonitrile. The growth rate of the dendrite tip increases with the increase of forced melt flow when the flow is coming to the tip. The flow affects more significantly the growth rate of dendrite in lower supercooling than in higher supercooling in the melt.

(Received April 11, 1994)

Keywords: dendrite, growth rate, melt flow, succinonitrile

I. 結 言

鑄造においては鑄込み時に必然的に融液の流動が起こり、ブリッジマン法による凝固のように一方向に凝固させる場合にも自然対流が発生し得る。このように、通常の地上における凝固は、融液対流の影響の下に行われている。

融液の流れ場中においては、潜熱の輸送に対流が大きく影響すると考えられるため、デンドライト成長の形態決定に流れが大きく寄与していると考えられる。流れの方向と成長方向が等しい場合は、二次アーム近辺を流れた界面の温度にほぼ等しい高温の融液がデンドライト先端近傍へ流れ込んでくるため、先端近傍の温度勾配が低下し凝固潜熱の拡散が妨げられるため成長速度が遅くなり、反対に成長方向と融液流動の方向が逆方向である場合には凝固潜熱の拡散が促進されるため成長速度が速くなると推定される。

融液流動には強制対流と自然対流が考えられ、凝固に対する自然対流の影響は、実験および理論両面から研究⁽¹⁾⁻⁽⁸⁾されている。これらの研究によると、過冷度が小さいほどデンドライト成長に対する自然対流の影響が顕著になるとされている。また、強制対流の影響に関しては、Lee ら⁽⁹⁾により、デンドライトが重力方向に成長する場合について、自然対流の影響が無視できる強制対流速度が大きい流速域での過冷凝固実験結果が報

告されている。

本実験では、デンドライトが重力方向とは逆方向に成長する場合について、強制対流速度を自然対流の影響が比較的顕著となる低速な領域にとり、凝固に対する自然対流および強制対流の影響を透明有機物試料を用い調べた。

II. 実 験 装 置

実験に使用した装置の概略図を Fig. 1 に示す。実験装置は過冷却温度調節部、試料セル、流動発生用ヒーター、記録・観察部により構成されている。

1. 試料および試料セル

試料には、合金凝固のモデル材料として、透明有機物のサクシノニトリルを精製して用いた。純度は99.9%、融点57.8°Cである。また、試料の封入は、その作業すべてをアルゴンガス雰囲気で行った。

融液流動下の凝固を可能とした試料セルの概略図を Fig. 2 に示す。試料セルはパイレックスガラス(観察領域内径φ10 mm)製でループ構造をしている。このループに凝固核生成用の鋼球が封入されたガラス円筒の核生成管が側壁に付加されており、また、融液流動発生のための小さなヒーターが一部に設置されている。

流れ場中での凝固実験を行う場合、どのようにして流れを発生させるかが基本的要素である。本実験では浮力を利用し強制

[†] 長岡技術科学大学大学院生、現在：三菱メテックス(株)

Fig. 1 Experimental apparatus for forced convection.

Fig. 2 Growth cell.

的に試料融液を対流させて、融液流動を発生させる方法を採用した。そのため、容器をループ形状とし、ループの一部を小さなヒーターで加熱し、試料に生じる浮力を利用し容器内の試料を流動させた。このヒーターの影響を受けていないループ位置で

デンドライトを発生・成長させ、凝固界面に対する流れの影響を観測した。

試料温度を一定の過冷度とするためには、試料セルは小さいことが望ましく、ヒーターの影響を避けるためには試料セルは十分なループ長さを有することが望ましい。これらの点を考慮し、本試料セルは設計された。

観察領域で定常な流れを作るために、試料容器の形状は円柱直線形状となっており、定常な流れを得るため十分な助走距離をとった。また、試料温度に対する対流発生用ヒーターの影響を確認するため、試料容器内の二カ所で温度を測定するとともに、ヒーターの位置は観測領域から離して設置した。

2. 恒温槽、記録・観察

恒温槽の過冷温度保持調節は温度設定に際し、 $\pm 0.058 \text{ K}$ の精度で制御することができる。恒温槽温度を上げて試料の融解後、過冷状態までの冷却は装置からの放熱による自然冷却で行った。温度測定は標準温度計を基準とした。

流速測定用トレーサーの観察と、デンドライト成長映像記録は CCD カメラで行った。この録画映像より、流速測定、デンドライト成長速度測定を行った。

III. 実験方法

1. 流速測定

試料融液は試料セルガラスに巻いてあるヒーター線に電源から常に一定の電圧を印加・加熱することにより浮力により駆動され、安定した流れ場が作り出された。流速を評価するためヒーター印加電圧に対する試料セル中心軸上の融液流動速度を測定した。

流速の測定は次のように行った。試料容器の洗浄を十分行って試料を封入しても、顕微鏡視野ではごくわずかの細かな塵の流れが容器内に視認できる。これをトレーサーとし、セル中心

軸を流れるトレーサーを利用して、ヒーター印加電圧に対する融液流動速度を測定した。

Fig. 3 は、恒温槽の温度を 56.81°C に設定したときの流速測定結果である。融液流動は電圧を 1 V 以上印加してから顕著に起こり、 6 V まで線形的に流動速度が増加している。また、容器内の観測領域下部に設置された K 熱電対の起電力変化がヒーター電圧が 4 V を超えた時点で確認された。ヒーター電圧が 4 V 未満では K 熱電対の熱起電力は 2.306 mV であったが、 4 V を超えた時点で熱起電力は $1\text{ }\mu\text{V}$ 上昇した。K 熱電対の、 56°C から 57°C 間の起電力変化は $42\text{ }\mu\text{V}$ である。 $1\text{ }\mu\text{V}$ の起電力の変化は、温度に換算すると 0.024 K に相当する。温度に変化の現れた、印加電圧 4 V 以上の領域は実験に不適切であると言える。このため、凝固実験は印加電圧 4 V 以下で行った。

なお、 1 V 未満のヒーター電圧で流動が観察されないのは、この電圧では試料全体を駆動させるに十分な浮力が得られないためであろうと考えられた。

2. 温度測定

過冷度は、K 熱電対の熱起電力における $1\text{ }\mu\text{V}$ の変化まで読み取る。そのため、実験における温度精度は $\pm 1\text{ }\mu\text{V}$ である。 $1\text{ }\mu\text{V}$ は温度に変換すると 0.024 K に相当し、温度保持装置より精度が上まっているが、これは恒温槽に断熱材を巻くことにより温度変動を抑制したためである。

恒温槽内温度分布を、液表面から 220 mm の深さまで測定した。測定データから水槽内に温度分布がわずかにあることが確認でき、液表面から深さ 80 mm までの間で、それ以下の位置の値に対して $0.03\sim 0.06^{\circ}\text{C}$ 温度が低くなっていた。しかし、深さ 80 mm 以上の深さでは温度差は確認できなかった。これより、液表面より 170 mm の深さに観察領域を持つ本実験試料セルにおいては、恒温槽水温が一定保持状態の時にはセル内試料の温度も一定であると判断した。

3. 実験手順

恒温槽の温度を上げ試料を融解し、試料が完全に融解した

後、恒温槽の温度設定を変更して融液を過冷状態まで冷却する。冷却は恒温槽からの放熱による自然冷却で行う。試料温度が冷却後一定になった後、温度の安定化を確認するために 20 min 程度の保持を行う。融液流動駆動用ヒーターに電圧を印加し対流を発生させ、容器内が完全に安定定常状態になるまでさらに 30 min 保持する。保持した後、K 熱電対の出力値に変化がないことを確認し、凝固イニシエーションを行う。デンドライト成長の画像記録、過冷度の再確認を行い、実験を終了する。

以上の手順に従い、融液流動の下での過冷凝固実験を行った。

IV. 実験結果

1. デンドライト成長の特徴

流れ場中を成長しているデンドライトの例を **Fig. 4(a), (b)** に示す。このときの条件は過冷度 $\Delta T = 0.81\text{ K}$ 、強制対流流速 (図中上から下方向へ) $= 0.828\text{ mm/s}$ である。側管の鋼球で生成されたデンドライトが成長し (a) 核生成管の先端に達し、(b) 融液流動のもとで成長する様子を表している。結晶がある程度成長した図 (b) において注目すべき点は、流れの上流方向 (図の上方) へ成長するデンドライトが他方向へ成長するものに比べ優先的に成長している点である。これは、デンドライト成長に対する強制対流の影響を最も特徴的に示している。また、横方向に成長するデンドライトの二次アームの成長にも対流の影響が現れている。

これに対し、強制対流の存在しない状態でのデンドライト成長の様子を **Fig. 5(a), (b)** に示す。実験結果は過冷度 $\Delta T = 0.71\text{ K}$ である。Fig. 4(a) と Fig. 5(a) より、デンドライトが核生成管先端に達した時の様子は対流の有無に関係なく同様であるが、デンドライトが成長した Fig. 4(b) と Fig. 5(b) の状態には明らかに差異が見られる。強制対流の無い場合は自然対流の影響で、重力方向へのデンドライト主軸の成長が促進されており、また、Fig. 5(b) で横方向に成長するデンドライトの下向き二次アームが上向きのものに比べ発達している。

2. 融液流動速度とデンドライト成長速度

実験は、本実験装置として最も安定に流動が発生できる過冷度 $\Delta T = 0.81\text{ K}$ を中心に行い、比較のために過冷度 $\Delta T = 0.43, 1.24\text{ K}$ についても行った。結果を **Fig. 6** に示す。強制対流の流速の増加に伴いデンドライト成長速度が増加していることが分かる。また、図中の $\langle \rangle$ 内の成長速度は強制融液流動がない場合の Glicksman と Marsh⁽⁶⁾ による上向き (重力方向と反対方向) 成長の過冷凝固の実験結果であり、強制対流が小さくなったときに本実験の成長速度が近づくと予想される成長速度である (この漸近する成長速度には自然対流の寄与はまだ含まれている)。

なお、低過冷度の場合にはデンドライト成長方向が必ずしも融液の流動方向とはならないため、測定された本実験のデンドライト成長速度には、この成長方向依存性による最大約 10% の誤差が含まれていると考えられる。

Fig. 3 Flow velocity with voltage of the heater for convection.

Fig. 4 Dendritic growth under forced convection. Melt flows downward. Supercooling is $\Delta T = 0.81$ K, and the flow velocity is $U = 0.828$ mm/s.

Fig. 5 Dendritic growth under natural convection. Supercooling is $\Delta T = 0.71$ K.

V. 考 察

1. 過冷度に対する融液流動の影響

実験結果 Fig. 6 において、測定点上を通る直線は、測定値を最小二乗法近似した結果を示す。最小二乗法で近似した直線の傾きは過冷度 1.24 K において 0.34, 0.81 K で 0.40, 0.43 K で 0.79 となった。傾きは過冷度が小さいほど大きくなっている。この結果より、過冷度が小さいほど dendrait の成長に融液流動が大きく影響しているといえよう。また、この最小二乗法の結果をもとに強制流動速度をパラメータとして、過冷度と dendrait 成長速度の関係を Glicksman らの結果と比較し Fig. 7 に示す。この結果を、Lee ら⁽⁹⁾による重力方向に成長する dendrait に対する強制融液流れ場内での凝固実験結果と比較すると、過冷度が最も小さい 0.43 K に対して融液流

動の影響が Lee らによる結果よりも顕著に現れている。この相違は、本実験では自然対流の方向と強制対流の方向が逆方向であることが、対流の影響が顕著となる低過冷度の dendrait 成長に対して大きく寄与しているためであると考えられる。これに対し過冷度 0.81 および 1.24 K では、次節で述べるように Lee らのデータに滑らかに連続する結果となっている。これは、これらの過冷度においては dendrait 成長速度が主に強制対流速度に支配されており、自然対流の寄与は強制対流の寄与に比べ小さいためと考えられる。

2. 自然対流の影響

自然対流の寄与を検討するため、過冷度 0.81 K のときの、過冷度と成長速度の関係を、Lee ら⁽⁹⁾による実験結果と比較し Fig. 8 に示す。○印は本実験結果であり、●印は Lee らによ

ΔT	n
1.24	0.34
0.81	0.40
0.43	0.79
$G_V \propto U^n$	

Fig. 6 Variation in growth velocity with flow velocity. Solid lines show the least square fit of experimental data for corresponding supercoolings.

Fig. 7 Growth velocity with supercooling under forced convection. Growth velocity with forced flow (open circle) approaches one without forced convection (triangle, obtained by Glicksman et al.).

る重力と同方向成長である下向き成長の実験結果である。〈○〉印は Glicksman と Marsh⁽⁸⁾により測定された強制融液流動が

Fig. 8 Growth velocity of dendrite with velocity of forced flow for a given supercooling $\Delta T=0.81$ K. Open circles show the data given by this experiment (anti-parallel to gravity) and closed circles show the data given by Lee et al. (parallel to gravity).

ない場合に、上向き(重力と反対方向)にデンドライトが成長するときの成長速度であり、〈●〉印は同様に下向きに成長するときの成長速度である。これらは本実験および Lee らの成長速度が、強制対流流速が小さくなる時漸近すると予想される成長速度である。破線は本実験データを最小二乗法で近似した直線である。

本実験では、自然対流はデンドライト成長を妨げる方向(成長速度を小さくする方向)に作用しており、Lee らによる実験では自然対流は成長を促進する方向に作用している。Fig. 8 において本実験と Lee らの実験データを比較すると両実験値は連続的にめらかに連続している。自然対流の寄与が両実験で逆転しているにもかかわらず、ある強制対流速度以上では本実験と Lee らの実験の成長速度がほぼ等しくなっている。これは、この強制対流速度の領域においては、成長速度に対する自然対流の影響は現れず、無視できる程度であるためと考えられよう。実験結果では、強制流速約 1 mm/s 近傍で本実験の成長速度と Lee らの成長速度が一致しており、これ以上の強制融液対流流速ではデンドライト成長形態は強制流動速度のみに依存して決定されているとみなせよう。このことより、サクシノニトリルの過冷凝固における自然対流の速度は高々 1 mm/s 程度(あるいはそれ以下)であろうと推定されよう。この自然対流速度は、宮田らの理論予測速度⁽²⁾ともよく対応している。

VI. 結 言

本研究では、純サクシノニトリルを試料とした過冷凝固実験を強制融液対流下で行い、デンドライト成長に対する融液流動の影響を検討した。

その結果、デンドライト成長速度は、強制対流の流速の増加に伴い増加することが示され、強制対流の影響は、低過冷度の凝固である程大きいことが示された。

強制対流下の過冷凝固において、重力方向と反対方向にデンドライト成長する本実験結果と、重力方向にデンドライト成長

する Lee らによる実験結果は、デンドライト成長速度が強制対流速度 1 mm/s 以上の領域ではほぼ一致した。このことより、流速 1 mm/s 以上の強制流動速度域では自然対流の影響を無視でき、デンドライト成長は強制対流速度のみに依存することが示された。

界面形態決定に対する融液流動の影響を解明するためには、自然対流の影響を可能な限り排除した環境下における、小さな過冷度における、強制対流速度とデンドライト成長形態の関係に対する研究が今後望まれよう。

文 献

- (1) M. E. Glicksman, N. B. Singh and M. Chopra: *Materials Processing in the Reduced Gravity Environment of Space*, Ed. by G. E. Rindone, North-Holland, (1982), 461.
- (2) 宮田保教, M. E. Glicksman, 佐久田博司, 小林史典: 第 6 回宇宙利用シンポジウム, (1989), 380.
- (3) E. R. Rubinstein and M. E. Glicksman: *J. Crystal Growth*, **112**(1991), 84.
- (4) M. E. Glicksman, R. J. Schaefer and J. D. Ayers: *Metall. Trans.*, **A7**(1976), 1744.
- (5) S-C. Huang and M. E. Glicksman: *Acta Metall.*, **29**(1981), 701.
- (6) S-C. Huang and M. E. Glicksman: *Acta Metall.*, **29**(1981), 717.
- (7) E. R. Rubinstein, S. H. Tirmizi and M. E. Glicksman: *J. Crystal Growth*, **106**(1990), 89.
- (8) M. E. Glicksman and S. P. Marsh: *HANDBOOK OF CRYSTAL GROWTH*, VOL. 1., Ed. by D. T. J. Hurle, North-Holland, (1993), 1077.
- (9) Y-W. Lee, R. Ananth and W. N. Gill: *J. Crystal Growth*, **132**(1993), 226.