溶 液 の 過 冷 却 凝 固*
(緩和過程の速度論)林 勇 二 郎^{*1}, 國 峰 寛 司^{*2}Solidification of Supercooled Solution
(Kinetics of Relaxation Process)

Yujiro HAYASHI and Kanji KUNIMINE

The solidification of supercooled solution was studied for the system of the conventional solidification processing. In this system, solidification does not occur massively at the nucleation stage, and the second stage of solidification continues under local equilibrium conditions. On the basis of the physical model presented by simulating experiments using aqueous solution, the relaxation process of thermodynamically unstable fields was clarified theoretically as the thermal and solutal diffusion problem with phase change in the mushy zone.

Key Words: Heat Conduction, Solidification, Diffusion, Phase Change, Mushy Zone, Relaxation Process

1. 結 論

過冷却状態からの凝固は、工業的には急冷凝固の操作 (Rapid Solidification Processing: RSP) に代表され、微細組織、準安定相、アモルファスなどの新素材の製造に積極的に利用されている⁽¹⁾。大きな冷却速度 ($10^2 \sim 10^8$ K/s) は大きな過冷度を、また、微細な素材寸法 ($10 \sim 20 \mu\text{m}$) は一様な過冷場をもたらすため、均一な組成をもつマッシュな変態を可能とする。他方、鑄造に代表される通常の凝固操作 (Conventional solidification processing: CSP) においても過冷は生ずる。この場合、冷却速度が比較的小さいため過冷度は小さく、また、素材寸法が大きいため過冷は冷却壁面から平衡温度にある物体内部まで非一様に分布する。したがって、凝固は核生成過程 (nucleation stage) では完了せず、それに続く伝熱支配の凝固が方向性をもって進行し、それによって過冷場が解消されることになる。

本研究は、このような熱力学的に不安定な過冷場が、凝固によって崩壊し安定系へと移行する緩和過程を、

複合成分系を対象として速度論的に追究することを目的とする。複合成分系においては、一般に凝固によって潜熱と溶質が同時に排出・拡散するため、両者の輸送係数値の差異が緩和過程を支配し、ひいてはこれが表面凝固層のミクロ組織を決定することになる。また、このことは過冷による合金の組織制御の可能性を示唆し、さらには固・液共存域 (mushy zone) 形成の解明につながるものと期待される。

著者らは以上の観点のもとで、これまで塩化ナトリウム水溶液を供試した過冷溶液の凝固実験を行い、凝固過程を実験的に明らかにしてきた⁽²⁾⁽³⁾。本報は、これらの知見に一部の実験を加えて凝固モデルを提示し、壁面での不均一核生成による結晶が出現したあと、局所平衡のもとで結晶が肥大化し結晶間の溶液が溶質の排出・拡散を伴って完全混合となる緩和の過程を追究したものである。

記 号

C: 濃度

C': 温度に対する平衡濃度

 C_p : 比熱

d: 結晶間隔

f: 固相率 $= \delta/d$

* 原稿受付 平成3年7月2日。

^{*1} 正員, 金沢大学工学部 (〒920 金沢市小立野 2-40-20)。^{*2} 正員, 明石工業高等専門学校 (〒674 明石市魚住町西岡)。

- h : 熱伝達率
 L_H : 凝固潜熱
 q : 熱流束
 T : 温度
 T' : 濃度に対する平衡温度
 t : 時間
 x : 冷却壁面からの距離
 y : 氷結晶中心からの距離
 δ : 結晶太さ
 η : 凍結界面位置
 λ : 熱伝導率
 ρ : 密度
 添 字
 0: 壁面
 1: 完全固相
 2: mushy zone
 3: 液相
 CL : 結晶間中央
 e : 共晶, 結晶先端
 i : 初期

2. 実 験

2.1 実験装置と方法 複合成分系の融液として塩化ナトリウム水溶液を供試した。水溶液は凝固による溶質の排出が大きく（分配係数 $k=0$ ）、凝固過程に及ぼす組成変化の影響が大きいという難点はあるが、界面形態を含む凝固組織の光学的観察に有利である。ただし、溶液を用いてシミュレーション実験を行うには、複雑にしてかつ変化の速い凝固の過程を正確な測定と観察とにより追跡することが条件となる。実験装置は以上のことを意図して製作されたものであり、図1に凝固セル、観察・測定系および冷却系からなる装置の概要を示す。凝固セルは、内寸法 $26 \times 2 \times 40$ mm

図1 実験装置概要

の亚克力樹脂製であり、電子冷却素子を組み込んだ銅板が装着され、その端面が冷却面となる。素子への供給電流および放熱側のブライン温度により壁面冷却速度を設定した。また、試料内温度分布測定のために、 0.1 mm ϕ の C-C 熱電対を冷却壁面より長手方向に 0.3 mm 間隔で 11 点、さらに 2 mm 間隔で 6 点設置した。

実験には、初期濃度が 2, 5, 10 wt% の塩化ナトリウム水溶液が供試され、比較的低い温度に維持された恒温室内で初期温度が約 4°C の状態から冷却され、凝固実験が開始された。核生成に続く氷結晶の成長は、顕微鏡をその先端部に追従させて移動させ、顕微鏡に取付けられたビデオカメラにより界面位置の測定および凝固状態が観察・記録され、あわせて試料内温度分布が測定された。なお、冷却面となる銅板の端面は鏡面加工が施され、実験前にアセトンにて脱脂して供試された。

2.2 実験結果

2.2.1 温度分布と凍結界面位置の経時変化 図2に、初期濃度 $C_i=2$ wt% に対する温度分布と凍結界面位置の経時変化の一例を示す。冷却に伴い壁面から初期濃度に対する平衡温度（液相線温度 $T_l=-1.15^\circ\text{C}$ ）の範囲で過冷却が生じ、その領域は徐々に拡大する。壁面温度が約 -10°C となった時点で、突然に無数の氷結晶が冷却面上に出現し、瞬時に過冷域全体に広がる。図2(b)の点 a から点 b の変化が氷結晶の成長を、図2(a)では $x=0, 1, 2$ mm の測定点が潜

(a)

(b)

図2 温度分布と凍結界面位置の経時変化 ($C_i=2$ wt%)

熱放出による場の温度上昇をとらえており、点 a'~b' はこの温度分布より外挿して求めた結晶先端の温度変化である。その後、氷結晶は根元から先端部にかけて肥大化し（点 a から点 c を結ぶ破線）、点 c を越えると先端部は液相線温度を維持しながら再び前進を開始する。やがて、壁面温度が共晶温度（ -21.2°C ）以下となった時点で完全固相域が現れ、以後は固・液共存域、液相域とともに3領域での凍結が進行する。なお、点 b から点 c の変化として現れた結晶先端位置の後退は、場の回復温度が 0°C を上回ったために先端部が融解したものである。

2・2・2 過冷却溶液の凝固過程 以上、凝固の過程が3つの stage よりなることを述べたが、ここでは、より詳細な現象について観察を加えることにより、凝固の機構を含めた過冷却溶液の凝固過程を明らかにする。

図3, 4に、壁面で発生成長する結晶の観察結果と、過冷却された温度場の変化を示す。氷晶の発生による過冷場の崩壊を $t=0\text{ s}$ とすると、この場合には約 $t=0.8\text{ s}$ の短時間で約 3 mm の氷晶が出現している。ほとんど瞬時とみなせるこの凝固過程は、図4で現れる過冷域ならびに温度場の回復ともよく符号しており、壁面での不均一核生成とそれに続く氷結晶の発生として特徴づけることができる (1st stage)。

次いで、凝固域先端は停滞したまま（時には融解により後退）、氷結晶は根元から肥大化し、固・液共存域が先端部まで稠密化すると、約 $t=13\text{ s}$ で再び凝固域先端が前進し始める (2nd stage)。すなわち、この過程は潜熱と溶質の排出を伴う凝固が温度場と濃度場の局所（界面）平衡のもとで進行し、熱力学的に平衡な固・液共存域 (mushy zone) の形成により 1st stage で解消しきれなかった過冷場が緩和されたものと言える。それ以降は、十分に発達した固・液共存域を伴う凝固が熱力学的平衡を維持しながら進展するが、 $t=56\text{ s}$

の写真より結晶成長の経緯により2種類の固・液共存域の存在が確認される (3rd stage)。

次に、氷結晶のミクロ形態について述べる。1st stage で形成される氷結晶の形態は、羽毛状やデンドライトの種別、一次および二次アームの長さや間隔など多種多様であり、それらは初期濃度や冷却速度などの操作条件、溶液の性質、さらには冷却面の性状などに関係する。しかしながら、本実験ではそれらの大半について定量的に論ずることまでできなかった。これらの詳細は今後の問題とすることとし、ここでは氷結晶（一次アーム）の長さに対する結果を、場に現れた過冷域の長さに対比して図5に示す。初期濃度が小さく、冷却速度が小さい場合には、場の回復温度が 0°C を上回り結晶先端部を融解することもあるが、一般に氷結晶は過冷全域に形成されていると言える。

以上の過冷却凝固の過程を、氷結晶の模式図と温度 T と濃度場に対する平衡温度 T' の分布として図6に示す。1st stage では潜熱と溶質の放出により、温度と濃度場が増大するが、拡散係数の大きい前者がほぼ断熱的で一様な上昇となって現れるのに対して、濃度に

図4 温度場の緩和 ($C_i=2\text{ wt}\%$)

図3 凝固の様相 ($C_i=2\text{ wt}\%$)

図5 過冷却領域と結晶長さ

については結晶側面での平衡値から結晶間の中央では初期値が維持されるまま結晶間で分布をもったものになると予想される。

3. 理論解析

3・1 モデル化と解析 本報では1st stage に対する詳細な議論は避け、実験的に得られた結果を情報として用いることより、2nd stage における緩和の速度論を展開する。図7(b)に1st stage で形成される氷結晶の二次元モデルを提示する。これは図7(a)に示される結晶の長さと同様のものとし、結晶側面の二次以上のアームを省略した質量等価のモデルであり、以下の特徴をもつ。

- (1) 冷却壁面での不均一核生成は、ある過冷却度で生ずる。
 - (2) 核生成に続いて、氷結晶が瞬時に過冷場全域に出現する。
 - (3) 氷結晶は、等間隔で壁面に対して垂直である。
 - (4) 凝固は断熱的であり、回復温度は x 方向のみに分布する。
 - (5) 濃度は結晶界面では平衡で、結晶間では初期の分布をとる (局所平衡)。
- また、解析にあたって、以下の仮定を付加する。
- (6) 固・液共存域の凝固は、潜熱と溶質の排出を伴い二次元的に進行する。
 - (7) 熱・物質移動はそれぞれ x 方向と y 方向に拡散し一次的であり、対流の影響は無視する。

(8) 局所平衡の関係が成立する。

(9) 物性値は温度と濃度によらず一定とし、共存域の物性については、固・液相が並行に配列されるとしてその割合により決定する。

仮定(7)における温度の x 方向一次元性については、壁面および結晶先端での境界条件が x 方向に方向性をもって拘束されており、また、結晶間が非常に稠密であるために y 方向には一様であるとしている。さらに、溶質拡散の y 方向一次元性については、 x 方向の結晶界面濃度が局所平衡の条件で拘束されており、また、輸送係数の小さな拡散は移動距離の小さな y 方向にのみ支配的であるとしている。仮定(9)は、対象としている温度および濃度の範囲が比較的小さいため、それらの影響を無視し得るものとしている。

エネルギーおよび質量バランス式、それらの初期および境界条件は、以下のように与えられる。

[Energy]

$$(C_p \rho)_2 \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_2 \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho_3 L_H \frac{\partial f(x)}{\partial t} \quad \dots (1)$$

$$t=0; T=T_i(x) + \frac{\rho_3 L_H}{(C_p \rho)_2} f(x) \quad \dots (2)$$

$$x=0; -\lambda_2 \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) = q_0 = \text{const.} \quad \dots (3)$$

$$x=X_e; T=T'(C_i) = \text{const.} \quad \dots (4)$$

[Mass]

$$\int_{\delta(x)}^d C_2 dy = C_i d \quad \dots (5)$$

$$y=\delta(x); -D_3 \frac{dC_2}{dy} = C_2 \frac{d\delta}{dt} \quad \dots (6)$$

$$C_2 = C'\{T(x)\} \quad \dots (7)$$

図6 過冷却溶液の凝固過程

図7 氷結晶の二次元モデル

$$y = d; \frac{dC_2}{dy} = 0 \dots\dots\dots (8)$$

ここで、式(1)は凝固による発熱項を含んだ収支式、式(2)は回復温度としての初期条件であり、式(5)は溶質量の保存、式(6)は凝固による溶質の排出・拡散、式(7)は局所平衡の条件をそれぞれ規定する。1st stage 終了時における d , X_e , および回復温度についての実験結果を用いることにより、幅 Δx のスラブ要素に対して、数値計算を行った。温度場に対しては差分法を、濃度場に対しては比較的簡便な積分法を用い、その手順は以下のとおりである。まず、第1要素について、温度〔式(1)〕および濃度分布〔二次式の形の分布を式(5), (6), (8)により導出、決定〕を、時間増分 Δt において仮想された凝固量 $\Delta \delta$ に対して求める。式(7)の局所平衡の条件を満足する $\Delta \delta$ が得られると、引き続き次の要素に対する計算が実行され、mushy zone 全域が完全に緩和するまで行った。要素は20分割とし、式(7)については次式の収束条件を与え、結晶間中央の濃度と界面濃度の比が0.99を越えた時点で完全混合されるものとした。

$$\left| \frac{C_2 - C\{T(x)\}}{C\{T(x)\}} \right| < 10^{-3} \dots\dots\dots (9)$$

物性値は、0°Cにおける値を基準として用い、特に、熱伝導率 $\lambda_1 = 2.2$, $\lambda_3 = 0.554 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$, 拡散係数 $D_3 = 0.7 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ として計算を行った。

3・2 解析結果 初期濃度が5 wt%の場合の結晶形状、溶質濃度および温度分布の経時変化に対する解

図8 解析結果 ($C_i = 5 \text{ wt}\%$)

析結果を図8に示す。まず、結晶は、1st stage の状態から時間の経過とともに根元から肥大化し、結晶先端部まで順次に進行して収束する。次に、濃度は、凝固の進行に伴い界面および結晶間中央の値が増加、さらにはその分布が平坦化する完全混合へと移行している様子がわかり、以上のことは壁面近傍ほど急激である。すなわち、この stage での凝固は壁面冷却が支配的であり、しかも方向性をもって進行していると言える。また、温度分布については実験結果と比較的よく一致しており、本モデルの妥当性がうかがえるが、実際には三次元の現象を二次元で取扱ったものであり、したがって、ここでの議論は定性的なものにとどまる。

図9は、2 wt%の場合について図8と同様の結果を示したものであるが、初期濃度が低いと、凝固に伴う

図9 解析結果 ($C_i = 2 \text{ wt}\%$)

図10 結晶成長(肥大化)の経時変化 ($C_i = 5 \text{ wt}\%$)

図 11 完全混合度の経時変化 ($C_i=5 \text{ wt}\%$)

溶質の排出量が少なく、また拡散も遅くなるため、肥大化が大きく、緩和時間も長くなる。

図 10 は、壁面、中間、先端近傍 ($x/X_e=0, 0.5, 0.9$) の各位置における結晶成長の経時変化を、異なる結晶間隔に対して示したものである。壁面での成長は、最初急激であり、緩和後は比較的緩慢なものとなっているが、先端部に近づくほどこのような特徴的な傾向はみられず、徐々に成長し、緩和している。また、間隔が狭いと溶質拡散が速くなるために肥大化は小さく、緩和時間も短くなる。

図 11 は、局所平衡のもとでの凝固が時間とともに完全混合に至る変化を、図 10 と同様の各位置における結晶間中央の濃度と界面濃度の比、すなわち完全混合度の経時変化として、異なる壁面熱流束に対して示したものである。初期の値は壁面ほど小さいが、結晶肥大化が壁面から進行していくため、壁面から先端部まで順次に完全混合へと移行している。また、熱流束が大きいと凝固の進行が促進され、空間域の縮小に伴

う溶質の排出・拡散も速くなるため緩和時間が短くなることがわかる。

4. 結 論

過冷溶液の凝固における初期の不安定場の緩和過程を対象として、塩化ナトリウム水溶液を供試した凝固実験を行い、さらに凝固モデルによる理論解析により、壁面での不均一核生成による結晶が出現したあと、局所平衡のもとで結晶が肥大化し結晶間の溶液が溶質の排出・拡散を伴って完全混合となる機構を速度論的に追究し、以下の結論を得た。

- (1) 核生成過程で形成される氷結晶の形態、ならびに緩和過程における成長の詳細な様相が、温度分布との関連づけのもとで得られた。
- (2) 過冷却領域の範囲と核生成過程で形成される氷結晶長さとの関連性が明らかにされた。
- (3) 提示された凝固モデルによる理論解析と実験結果との比較により、モデルの妥当性が明らかにされた。
- (4) 緩和の機構が、結晶形態および操作条件との関連づけのもとで明らかにされた。

文 献

- (1) Cohen, M., ほか 2 名, *Rapid Solidification Processing*, II (1980), 1, Claitor's pub. div.
- (2) Hayashi, Y., ほか 2 名, *Proc. Int. Symp. Cold Resion Heat Transf.*, (1989), 85.
- (3) Hayashi, Y. and Kunimine, K., *Proc. Int. Sem. Adv. Heat Transf. Manu.*, (1990), SL3-1.