デンドライト結晶成長

鈴木俊夫* 宮田保教*

はじめに

デンドライトとは合金が凝固する際の固液界面形態の1つで、樹枝状晶とも呼ばれている。図1に透明有機物サクシノニトリル-アセトン系の例を示す。その形状は中心の幹(1次アーム)と直交する枝(2次アーム)から構成され、杉などの樹木に似たものとなる。このデンドライトの成長形態は凝固組織形成やマイクロ偏析、ミクロポロシティなどの铸造欠陥の形成と密接に関連することから、多くの研究が行われてきた。

デンドライト成長に関する研究は合金の凝固過程の理解や凝固組織制御にとって不可欠である。最近その理論的研究も進み、デンドライト先端の

図1 サクシノニトリル-アセトン系のデンドライト。

* 長岡技術科学大学助教授；工学部
Dendrite Growth: Toshio Suzuki, Yasunori Miyata (Faculty of Eng. The Technological Univ. of Nagaoka, Nagaoka)
Keywords: unidirectional solidification, dendrite growth, morphological stability
1986年7月5日受理

形状や1次アーム、2次アームの間隔の理論的予測も行われている。本稿ではこのデンドライト成長理論を構成する基本的な概念を簡単に紹介するとともに、今後の方向を展望する。

状態図と凝固

合金の状態図は、ある温度で平衡する液相と固相の溶質濃度を与える。一定組成の合金が凝固する場合には、その組成の液相線温度で最初の固相が出現する。温度の降下につれ液相、固相の溶質濃度は徐々に変化し、最後に均一な濃度の固相となって凝固が完了する。これがいわゆる平衡凝固であるが、これは通常の凝固プロセスでは実現しない。にもかかわらず、状態図は実際の凝固現象を理解する上で重要な役割を果たしている。

図2(a)は x 方向に定常凝固している合金の温度分布を示す。ここに平衡凝固に似た考えを当て

図2 合金の一方方向凝固中の(a)温度分布、(b)溶質濃度分布。

はめてみる。平均溶質濃度 C_0 の合金が最初に固相を生じる温度は、状態図によると T_L で、固相の先端は x_1 の位置になる。 x_1 から左の位置では温度が降下しているので固相液相の濃度が図 2(b) のように変化する。温度 T_s で合金は完全に固相になるので、凝固は x_2 の位置で終了する。それで、この場合には、位置 x_1 から x_2 までの間に固相が連続的に増加することになる。このような条件を満たす界面形態は、下図のデンドライトとなる。

図 2 では、ある温度で平衡する固相と液相の溶質濃度は状態図により定まるという考え方を示した。平衡凝固ではこの関係を合金の全領域に想定しているのに対し、図 2 の例ではその適用を界面で接する液相と固相の関係に限定させる点異なる。この考え方は界面における局所平衡と呼ばれ、その条件は

$$T_i = T_M + mC_L \quad (1)$$

で表される (T_i は界面温度, T_M は融点, m は液相線勾配, C_L は界面での液相溶質濃度)。この局所平衡は平衡凝固が実現しない場合にも広く成立する。

デンドライト先端では溶質分配のために液相溶質濃度が平均濃度よりわずかに高くなる。この結果、デンドライト先端温度は平均濃度における液相線温度より低くなる。したがって、デンドライト先端は図 2 のように液相線温度 T_L にまで達していない。このデンドライト先端温度や先端溶質濃度を正確に知るには、成長速度や温度勾配とともに先端の形状(先端曲率半径)を知らなければならない。このデンドライト先端曲率半径は次節に述べる固液界面の安定性を考慮した解析により初めて求められる。

固液界面安定性

前節では状態図を用いて、デンドライトの形成を説明した。ところで、合金が同じ温度分布を持って凝固していても、その界面形態は成長速度が遅くなるにつれデンドライトからセル、平らな界面へと変化する。このような固液界面の形態を支配しているのが固液界面安定性である。

固液界面安定性と言う概念は Tiller ら⁽¹⁾により

図 3 安定に成長する平らな界面の前方液相における溶質濃度分布と温度分布。

初めて導入された。これが組成的過冷却の理論であり、図 3 にその基本的な考え方を示す。図 3 の上図には定常成長している平らな界面前方の溶質濃度、下図には実際の温度と液相中の溶質濃度に対応する液相線温度を示してある。状態図に従えば合金液相はその液相線温度で初めて固相と共存する。このため、平らな界面が安定に成長するには液相中の温度が各位置での液相線温度を上まわることが必要である。この条件は次のように表される。

$$G_L > G_C (=m dC_L/dx) \quad (2)$$

(G_L は界面での温度勾配)。

一般に式(2)は組成的過冷却の生じない条件と説明される。しかし、式(2)は成長方向への界面位置の微小変位に対しても式(1)の局所平衡が成立する条件になっている。この観点より、ある形状の界面が安定に成長する条件は、時空間における界面の任意変動に対して局所平衡が成立することであると一般化できる。それゆえ、平らな界面に対しても、式(2)で考えられた成長方向への微小変動だけでなく、任意形状の微小変動も考慮しなければならない。

正弦波状の微小変動を界面に仮定し、平らな界面の安定成長条件を求めた解析が Mullins と Sekerka による摂動論(MS 理論)である⁽²⁾。界面が 3 次元形状を持つ場合には式(1)の局所平衡の条件に曲率効果(曲率による平衡温度低下 Gibbs-Thomson 効果)を考慮しなければならない。すな

わち、固液界面温度は曲率効果によっても低下し、局所平衡の式は、

$$T_i = T_M - \sigma K / \Delta S + m C_L \quad (3)$$

と修正されねばならない (σ は固液界面エネルギー K は曲率, ΔS は溶解のエントロピー)。

前述のように平らな界面の安定性は微小変動に対して局所平衡の成立が条件となる。このため、任意の摂動波による温度と溶質濃度の変動を求めなければならない。この温度場・溶質場の変動を摂動展開と呼ばれる数学的手法で求め、保存則、連続性、局所平衡を満たす解を確定できる。そして、摂動波の振幅が減衰するか増加するかにより、平らな界面の安定・不安定が定まる。このような手法はデンドライト成長にも同様に適用でき、セルやデンドライトの先端曲率半径はその界面安定性により決定される。

デンドライト成長理論

デンドライト成長理論は一方向に定常成長するデンドライトの先端曲率半径や先端近傍の溶質濃度、温度分布を予測するもので、現在までにいくつかの理論が提案されてきた⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。各理論に共通する点は、温度場・溶質場が先端界面に沿った局所場と、温度勾配と成長速度に支配される平均場から構成されているという点である。この2つは、温度場および溶質場の方程式の独立な基本解となり、局所場は積分指数関数、平均場は指数関数の形で表される。通常の凝固ではこの局所場の寄与は小さく、図2で説明したような状態が近似的に実現する。

デンドライト先端曲率半径は界面の微小変動に対する局所平衡成立条件により決まる。そこで、界面変動を受けたデンドライト先端近傍の温度場と溶質場を摂動論と同様の手法で求め、先端曲率半径を決定する。ただし、デンドライトやセルの先端に対する微小変動による変形は、平らな界面の場合と異なり、図4(b), (c)に示された回転対称な変形と軸対称な変形の2種類が可能となる⁽⁶⁾。これらはnモード、mモードの変形と呼ばれそれぞれの微小変形に対して安定な固液界面形態としてセルあるいはデンドライトが実現する。

図5に、上述のデンドライト成長理論により予

図4 セルあるいはデンドライト先端における摂動変形⁽⁶⁾。(a) 非摂動形状、(b) nモードの変形、(c) mモードの変形。

図5 Al-Cu合金における先端曲率半径と成長速度の関係。記号は測定値⁽⁷⁾、曲線は理論値⁽⁶⁾を表わす。

測されるAl-Cu合金のセルおよびデンドライトの先端曲率半径と成長速度の関係を示す⁽⁶⁾。図中記号で示された測定値⁽⁷⁾と理論の一致は良く、セル・デンドライトの遷移も微小変形モードの差により定量的に理解できる。また、先端における温度や溶質濃度の理論値も実験と良く一致し、理論の妥当性を示している。このように、デンドライトの成長は局所平衡という概念により簡単に理解可能となる。

デンドライトアーム間隔の予測

前節では、一方向に定常凝固する単一のデンドライト先端形状が界面安定性により決まることを示した。しかし現実の凝固では多数のデンドライトが配列成長している。その結果としての1次アーム間隔や、その後の凝固過程で2次アーム間隔が定まる。これらアーム間隔の予測もデンドライト成長理論として重要な課題である。

図6はAl-Cu合金で測定されたデンドライト先端の曲率半径と初期2次アーム間隔の成長速度変化を示すものだが、両者には比例関係が成立し

図6 Al-Cu合金における dendrait の初期2次アーム間隔と先端曲率半径⁽⁷⁾。

ている。この理由は明らかでないが、先端摂動波に対応した位置に2次アームが生成するためと説明されている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。この比例関係と良く知られている2次アーム間隔粗大化の関係をを用いれば、凝固中の2次アーム間隔が予測できる。

デンドライト1次アーム間隔の予測は2次アーム間隔の場合に比べ複雑である。1次アーム間隔は配列デンドライト間の相互作用により定まると言われている。しかし、これまでに提案されてきた理論は単一のデンドライトを取り扱うので相互作用を陽に記述することは困難である。そこで、1つのデンドライトが占有する領域を求め、これより1次アーム間隔を予測する方法が用いられる。この領域を定める基準として、質量保存領域および液相線-固相線の温度区間、組成的過冷却領域などが提案されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾。図7は鋼のデンドライト1次アーム間隔の予測例を示す⁽¹¹⁾。この例では、単一デンドライトのマクロ的溶質保存

図7 鋼のデンドライト1次アーム間隔と炭素濃度の関係⁽¹¹⁾。

面と液相中で式(3)の成立する組成的過冷却 θ の面との交線から1次アーム間隔を求めている。成長速度が小さい場合には実験との一致も良い。

今後の発展

これまで述べてきたように、通常の凝固条件下で成長するデンドライトを理論的に取り扱うことは可能である。ただし、成長速度が大きな領域での理論の妥当性は、さらに実験・検証する必要がある。成長速度の増大に伴い界面形態がデンドライトから再び平らな界面に変化する絶対安定性凝固やこれを支持する実験結果⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾を説明することも今後の課題であり、その試みは既に始まっている⁽¹⁵⁾。

デンドライト形状や1次アーム間隔の予測は、従来の温度や溶質濃度測定といった実験手法の適用が困難な急速凝固の研究手法としても重要性を増すと考えられる。これは、凝固中のデンドライトの凍結が困難な場合にも、デンドライト1次アーム間隔は室温まで保存されるからである。したがって、デンドライト1次アーム間隔の変化を測定し、理論との差を明確化することにより、凝固過程の平衡から非平衡への移行過程を解明することも期待できる。

一方、凝固組織制御の観点から、デンドライト成長理論による柱状晶-等軸晶遷移の取り扱い⁽¹⁶⁾や、共晶形態への適用もなされている⁽¹⁷⁾。デンドライトの非定常成長理論により、一方向凝固鑄物の単結晶化条件なども予測可能であろう。

おわりに

以上、デンドライト成長理論を簡単に紹介してきた。理論の適用は現在の段階では限られているが、その拡張も急速に進んでいる。それに伴い、理論の応用もデンドライト形態やアーム間隔予測といった基本的分野から、非平衡現象や凝固組織形成機構の解明などの実際の問題に近づいていく。そして、凝固現象を理解する方法としてのデンドライト成長理論の重要性は、急速凝固など新たな凝固加工プロセスの発展につれ今後ますます増加すると思われる。

最後に本稿に述べた研究についてさまざまなご
討論を頂いた東北大学工学部 故佐藤 有助教授に
心からの感謝の意を表する。

文 献

- (1) W.A.Tiller, K.A.Jackson, J.W.Rutter and B.Charmers: Acta Metall., 1(1953), 428.
- (2) W.W.Mullins and R.F.Sekerka: J. Appl. Phys., 35 (1964), 328, 444.
- (3) M.H.Burden and J.D.Hunt: J. Crystal Growth, 22 (1974), 109.
- (4) R.Trivedi: J.Crystal Growth, 49(1980), 219.
- (5) W.Kurz and D.J.Fisher: Acta Met., 29(1981), 11.
- (6) Y.Miyata and T.Suzuki: Met. Trans., 16A(1985), 1807.
- (7) Y.Miyata, T.Suzuki and J.Uno: Met. Trans., 16A (1985), 1799.
- (8) S.-C.Hung and M.E.Glicksman: Acta Metall., 29(1981), 717.
- (9) R.Trivedi and K.Somboonsuk: Mater. Sci. Eng., 65 (1984), 65.
- (10) J.D.Hunt: Solidification and Casting of Metals, The Metal Society, London, (1979), p.1
- (11) Y.Miyata and T.Suzuki: Trans. ISIJ 投稿中.
- (12) 鈴木 真, 北川 融, 宮原 忍: 鉄と鋼, 71(1985), S1034.
- (13) R.Merabian: Int. Metals Reviews, 27(1982), 185.
- (14) W.J.Boettinger, D.Shechtman, R.J.Schaefer and F.S. Biancaniello: Metall. Trans., 15A(1984), 55.
- (15) W.Kurz, B.Giovanola and R.Trivedi: Acta Metall., 34 (1986), 823.
- (16) J.D.Hunt: Mater. Sci. Eng., 65(1984)No.1, 75.
- (17) W.Kurz and J.D.Fisher: Int. Metals Reviews, 5/6 (1979), 177.

<新 刊 案 内>

セ ラ ミ ッ ク 材 料 (材料テクノロジー13)

水田 進 河本邦仁 著

本書は材料テクノロジーシリーズ全 25 巻中の第 13 巻として出版されたものである。材料工学系学部、大学院および企業の若手研究者を対象としており、基礎的教科書・入門書と専門書との間を埋め、かつ材料システムという観点からセラミックスの特徴を他材料との比較において明らかにすることを目的として書かれている。4 章から成っている。

第 1 章は「セラミックス序論」でアルミナなど代表的セラミックス 10 種についてその化学結合、結晶構造、物性、応用などの概要が紹介されている。第 2 章は「材料物性とセラミックス」でセラミックスの熱的、機械的、電気的、磁氣的、光学および化学的性質が数多くの数式を示すことなく平易に述べられている。第 3 章は「セラミックスの製造」で複雑なセラミックスの製造工程を整理しその基本にあるものについて解

説されている。第 4 章は「先端技術におけるセラミックス」と題しシステムとしての材料という観点から多数の具体的応用例を表にして示し、セラミックス材料を金属・有機高分子との比較において位置付けることを行っている。

以上のように本書はセラミックスの材料としての基本的性質(基礎的ではない)に関して全体を見渡せるように配慮されており、セラミックス材料全体について理解を得ようとする読者には得るところが多いであろう。本書の対象外かもしれないが、材料システムの立場からすればセラミックスと他材料との比較対照のみならず、組み合わせて使用する場合の話があったらと思われる。

(J.E.)

[A5判 268頁 1986年 2,800円(財)東京大学出版会]