

急凝固成長機構に関する研究

A study of rapid solidification

代表研究者 長岡技術科学大学工学部助教授 宮田 保 教
Assoc. Prof., Faculty of Engng., The Technol. Univ. of Nogaoka
Yasunori MIYATA

協同研究者 東京大学工学部助教授 鈴木 俊 夫
Assoc. Prof., Faculty of Engng., Univ. of Tokyo
Toshio SUZUKI

Rapid solidification of the melt of alloys is a prominent method in the processing of metals. Control of the structure of the solidified alloys is important in such a processing, but there is a few theoretical and experimental analyses. Marginal stability criterion is usually assumed to predict the dimensions of dendrites, and gives the understanding of rapid solidification. The criterion is only derived in the numerical simulation of the growth, and the physical origin of the criterion is not clearly given. This restricts deeper understanding of the solidification and further development of the processing.

In this research, the condition that brings the marginal stability criterion is studied analytically and the rapid solidification of an alloy is experimentally studied.

The marginal stability criterion is derived analytically on the local equilibrium condition on the interface near the tip of a dendrite. The diffusion equations for the temperature and the solute are solved in the unidirectional solidification condition, then the boundary conditions at the interface are imposed. The difference between this analysis and others exists in the imposed boundary conditions near the tip, not at the tip only. It is concluded that the assumption of the marginal stability criterion for the growth is equivalent to impose the local equilibrium condition near the tip. The effects of the solute concentration and the temperature gradient are analyzed.

Rapid solidification is studied experimentally for Fe-3 wt%C-2 wt% Si alloy. The laser CO₂ (250 W) is applied in order to melt the alloy. The secondary-arm spacing is correlated with the cooling rate of the alloy. The measured secondary-arm spacings are on the extrapolated line obtained in lower cooling rate. The absolute stability of the interface (the stable planar interface in rapid solidification) is not reached in the range of the experimented cooling rate. Realization of the interface is expected in more higher cooling rate, i. e. in more larger growth rate.

研究目的

金属結晶の成長はその成長速度に応じて平滑界面, セル界面, デンドライト界面をとり, これらの組織に応じて材料の特性が支配されている。新材料の開発においては, いかにこれらの組織をコントロールできるかが重要な要素となっている。

著者らは, 通常の凝固条件のもとで成長させた金属結晶の特性量を測定し, 凝固条件との相関を界面安定性の観点より検討してきた。また同時に界面摂動法による凝固理論により, セル界面はそ

の成長軸の回りの回転対称な摂動モードに対する安定条件により支配され, デンドライト界面は軸対称な界面の変形モードのもとでの界面安定性に支配されて決定されていることなどを明らかにしてきた。

この成長理論の極限として急凝固における界面の絶対安定の条件が予測される。これは, 急凝固法において粒界やマイクロ偏析のない表面層が得られることを示している。表面層に粒界やマイクロ偏析が存在しない材料は, 腐食や耐酸化性を有

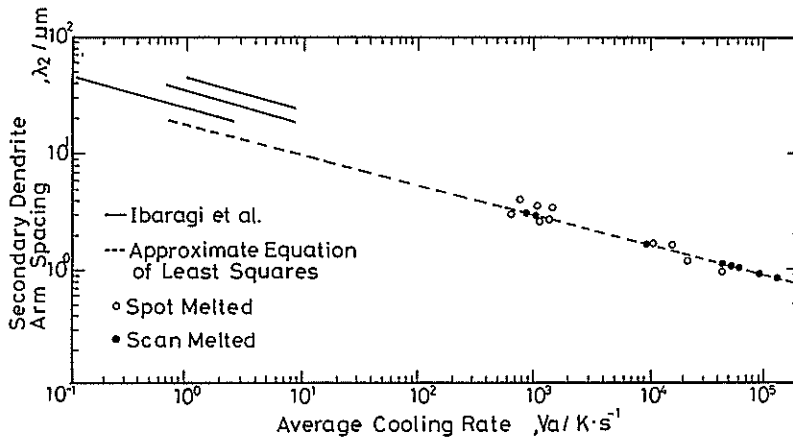


図1. 冷却速度と dendroライト二次アーム間隔。

する極めて優れた機能材料として期待できる。急冷凝固に伴う相、形態など、非平衡熱力学的状態の解明は、原子炉材料や未知の応用が期待されるタングステン、モリブデンなどの高融点材料、周期率表において特異な位置を示す炭素（グラファイト）、耐熱構造材料の Si_3N_4 などの次期新素材開発の可能性を明らかにしてくれるものと期待される。

本研究は、急冷凝固における界面の成長機構を実験的・理論的に明らかにすることにより、粒界やマイクロ偏析のない表面層形成の機構を明らかにしようとするものである。

研究経過および成果

急冷凝固においては、その極限において界面が絶対安定となることが予言されている。これは、金属を急速に凝固させるとその凝固組織は単結晶化することを意味しており、さまざまな応用が考えられている。この研究は、急冷凝固における界面の成長機構を実験的・理論的に明らかにすることにより、粒界やマイクロ偏析のない表面層形成の機構を明らかにすることを目的として実施した。

現在までに提出されている凝固理論は、そのままでは高成長速度の急冷凝固には適用できないため、まずこれらの理論の適用性を検討した。提出されている理論モデルは、いずれも界面における局所平衡条件と一つの付加条件より構成されていることを明らかにした。実験との対応の点から

は、この付加条件のうちで中立安定条件（マージナルスタビリティ、 dendroライトの先端曲率半径が平らな界面の凝固のときの臨界波長に等しいとする仮定）が妥当なものであるとされている。そして、この中立安定条件を用いた急速凝固理論は実験で得られている結果をかなりよく予言するとされている。しかし、この条件は dendroライト成長の数値シミュレーションより求められた条件であり、 dendroライト成長に対する拡散方程式およびその界面における境界条件より求められたものではない。それゆえ、この条件に基づいて得られた急速凝固に対する予言の妥当性、適用限界など、子細な検討を加えることができなかった。本研究において、この中立安定条件は dendroライト先端近傍における局所平衡条件を用いることにより、解析的に、液相、固相に対する拡散方式と界面における溶質保存などの境界条件より導かれることを示した（発表論文1）。これは、正弦波で表される界面を仮定し、この山の先端で dendroライトの先端を近似し、この先端近傍で境界条件としての局所平衡条件が満たされるとして、 dendroライトの特性量の間で満たされるべき条件を求めたものである。今までに提案されている理論は先端のみの条件から様々な予言をしており、先端近傍まで含めた点がこの理論の特長である。これにより、この条件を用いて得られる急速凝固に対する予言の適用性を解析的に検討することが可能とな

り、溶質濃度、温度勾配など凝固の操作条件と界面形態の関係を検討した。

実験的急速凝固法の検討は、レーザーを熱源とした急速凝固実験により行った。この実験の目的は、金属表面改質技術に対する基礎的知見の獲得にある。改質技術は、表面改質条件とその凝固部の特性により支配される。凝固条件は主に冷却速度に、凝固組織は二次デンドライトアーム間隔により代表される。そこで、冷却速度は、スポット溶解・凝固実験により溶融部の深さと幅を求め、これと熱解析（汎用有限要素法 MARC）結果より、レーザー光吸収率を求め、決定した。また、凝固組織は、この試料の組織観察により求めた。この冷却条件と凝固組織をもとに、レーザー光走査溶解・凝固実験を行ない、合金表面の改質条件の推定法を検討した。図に得られた二次デンドライト・アーム間隔と冷却速度の関係を示す。この結果、急速凝固により得られる凝固組織はかなり大きな冷却速度においても、通常の凝固で得られる組織と同形をしていることが示された。絶対安定な単結晶的界面を実現されるためには、より大きな冷却速度を必要としている。

この解析により、レーザー光の入射熱量および入射時間と加工形態（穴あけ、改質、未溶解）、入

射熱量および時間と改質層の深さおよび幅の関係、レーザー光走査速度と冷却速度および凝固組織の関係を明らかにした。この実験で用いたレーザーは 200 W の CO₂ レーザーであり、出力不足のため、絶対安定条件下での冷却速度の実験まではできなかったが、この実験を基に次年度においてエキシマレーザーを用いた実験を実施し、合金表面の改質技術の確立をめざしたい。

発表論文

- 鈴木俊夫, 宮田保教, 小林史典, 佐久田博司, 北川倫子: Sn-Pb 合金のデンドライト配列構造変化, 日本金属学会講演概要, p. 95 (昭和 62 年 4 月).
- 黒部 淳, 佐久田博司, 鈴木俊夫, 宮田保教: CO₂ レーザによる金属材料表面の急速溶解, 凝固, 日本金属学会講演概要, p. 281 (昭和 62 年 10 月).
- Y. Miyata, T. Suzuki and T. Umeda: Analytical Derivation of Marginal Stability Criterion for Unidirectional Dendritic Growth, Metallurgical Transaction A (1988) 投稿中.
- 黒部 淳, 佐久田博司, 鈴木俊夫, 宮田保教, 一ノ瀬幸雄: 各種鋳物用アルミニウム合金の CO₂ レーザ光吸収率, 軽金属, 38, p. 468 (1988).
- 黒部 淳, 鈴木俊夫, 宮田保教: CO₂ レーザによる Fe-3 wt%C-2 wt% Si 合金表面の急速溶解凝固, 鉄と鋼 (1989) 掲載予定.
- 黒部 淳, 鈴木俊夫, 宮田保教, 佐久田博司, 一ノ瀬幸雄: 日本鉄鋼協会講演論文集, 「材料とプロセス」 Vol. 1, p. 914 (1988).