

■■■■ 原著論文 ■■■■

融液流動による温度場の变形と 一方向凝固デンドライトの特性量変化

宮田 保教・永澤 茂

Melt Flow and Characteristic Dimensions of Dendrite in Unidirectional Solidification

Yasunori MIYATA and Sigeru NAGASAWA

Abstract

The effect of melt flow, coming to dendrite tip, is studied analytically on the morphology of needle dendrite during unidirectional growth. The melt flow around the paraboloid body is analyzed under Oseen approximation for Navier-Stokes flow equation. Solutions of diffusion equation for temperature and solute distribution are studied under melt flow. The tip radius of curvature of needle dendrite is predicted by perturbation analysis just before for the growth of secondary arms of the needle. It is shown that the melt flow decreases the tip radius of curvature of dendrite and the effect becomes significant in low growth rate. The predicted radius is compared with experimental one and the correspondence between them is fairly well.

1. 緒 言

地上における凝固においては、融液中の自然対流が一方方向凝固界面形態形成に影響し、その結果としてデンドライト先端曲率半径等の凝固特性量が実現されていると考えられる。そのため、拡散のみに支配された凝固を実現させるために、対流のない微小重力下での宇宙凝固実験が、実施あるいは計画・提案されている。一方、理論研究において、凝固モデルの中に融液流動の寄与を取り入れることは一般的には困難である。そのため、一方向凝固界面形態形成に対する融液流動の寄与を、解析的・定量的に評価できる凝固モデルはみあたらないのが現状といえよう。

実用的な凝固特性量予測可能な一方向凝固モデルとしては、Kurz-Fisherのもの¹⁾が最もよく参照されている。このモデルでは基本仮定のひとつとして、Langer-Muller-Krumbhaar²⁾により提案された、マージナルスタビリティ仮説が採用されている。Langer等は、数値シミュレーションによりデンドライト成長を検討し、デンドライト先端がチップ・スプリッティング等の摂動に対して安定に成長する条件として、この仮説を提出している。

このマージナルスタビリティ仮説の妥当性は、地上凝固実験、落下凝固実験により検討^{3,4)}されている。実験においては、二次アーム発生を摂動の発達ととらえ、Fig.

1に示されたような二次アーム発生直前の針状デンドライトの臨界成長条件を検討している。そして、この臨界デンドライトがほぼ仮説に従って成長していると報告している。また、地上実験結果と比較して、微小重力下の凝固においてはデンドライト先端曲率半径が粗大化³⁻⁵⁾するであろうことも指摘されている。

上記の実験^{3,4)}においては、二次アームが発生する直前の臨界デンドライトが対象とされており、デンドライトはほぼ完全な回転放物形状と見なせ、界面形状が発達したデンドライトに比して単純な形状をしている。完全な回転放物形状まわりの流動に対しては、オセーン近似を用いた解法により、解析解⁶⁾が提出されている。

本研究では、オセーン近似を用いた融液流動解を用いて、一方向凝固における温度場、溶質濃度場を記述し、融液流動を考慮した臨界デンドライト一方向凝固モデルを提案する。このモデルを用いて、実験で示されている融液流動の凝固特性量への寄与の評価を試みる。

2. 回転放物形状まわりの融液流動と温度場、溶質濃度場の記述

2.1 融液流動による温度場、溶質濃度場の变形

回転放物形状まわりの拡散のみに支配された拡散方程式の解は、積分指数関数 $E_1(P\zeta^2)$ で表されることが知られて

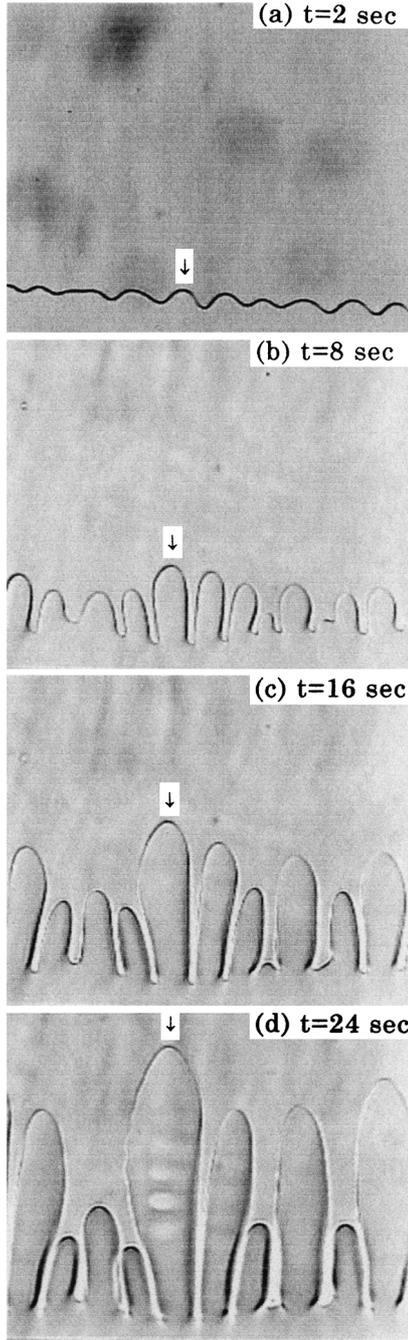


Fig. 1 Morphological development of interface with evolution time from planar interface. The arrow shows the same needle. The tip radius of curvature of needle becomes its minimum value when secondary arms begin to grow (needle with arrow in (c)), showing the morphological marginal stability of the needle. The growth rate corresponding to the minimum tip radius is assumed to be the growth rate of critical (marginal) dendrite.

いる。ここで、 P はペクレ数、 ξ は回転放物座標で、次の関係で dendrite 先端曲率半径、 ρ 、で無次元化されたガウス座標に関係付けられている。

$$x = \xi\eta \cos \varphi, y = \xi\eta \sin \varphi, z = (\xi^2 - \eta^2)/2 \quad (1)$$

融液がこの回転放物形状に向かって低速で流れてきたとき、積分指数解がどのような変形を受けるかは調査⁶⁾されている。一方向凝固に対応させた解の導出法を Appendix I に示す。

デンドライト先端 (成長速度 V_0 , 先端曲率半径 ρ) に向かって融液が低速 (速度 U) で流れてくると、 $P = \rho V_0 / 2D$ (D : 溶質の液相中の拡散係数) として、拡散方程式の解 $E_1(P\xi^2)$ は次のような変形を受ける。

$$E_1(P\xi^2) \rightarrow E_1^*(P, \xi^2) = \int_{\xi^2}^{\infty} F_P(\xi^2) d\xi^2 \quad (2)$$

ここで

$$F_P(x) = \exp \left\{ P(1+\lambda)(1-x) + \left[\frac{e^{-\Lambda}}{E_1(\Lambda)} \text{Pr}_P^* - 1 \right] \times \log(x) + \frac{\text{Pr}_P^*}{E_1(\Lambda)} [-E_1(\Lambda) + E_1(\Lambda x^2) + E_2(\Lambda) - E_2(\Lambda x^2)] \right\}$$

であり、上式中の二次の積分指数関数は

$$E_2(x) = \int_1^{\infty} \frac{e^{-xt}}{t^2} dt \quad (3)$$

で定義され、一次の積分指数関数と次のように関係付けられる。

$$E_2(x) = e^{-x} - xE_1(x). \quad (4)$$

融液の流動と関係したパラメータは次式により定義されている。

$$\lambda = U/V_0, \Lambda = \rho V_0(1+\lambda)/2v, \text{Pr}_P = v/D, \text{Pr}_P^* = \text{Pr}_P \cdot \lambda / (1+\lambda) \quad (5)$$

ここで、 v は融液の動粘度である。

また、界面近傍では

$$e^{-2Pz} = e^{-P(\xi^2 - \eta^2)} \quad (6)$$

も解となっていることも Appendix I に示されている。

2.2 融液流動がある時の温度場, 溶質濃度場の記述

デンドライトは Z 軸の正方向に速度 V_0 で成長しているとし、速度 V_0 で動く移動座標系の原点 $(x, y) = (0, 0)$ にあるとする。また、界面は枝のない回転放物形状をしていると仮定する。このときには、界面は移動座標を用いて次のように表される。

$$\xi^2 = 1 \quad \text{ガウス座標系では } r^2 = x^2 + y^2 \text{ として} \\ z = \frac{1}{2} - \frac{r^2}{2}. \quad (7)$$

回転放物形状の界面に対応した、無限遠条件を満たす温度場 T_L , T_S , 溶質濃度場 C_L , C_S の解は、前節で示された解を用いて、次のように表わすことができる。

$$\begin{aligned} T_L(\text{unperturbed}) &= T_0^L + A_0^L E_1^*(P_L, \xi^2) + B_0^L e^{-2P_L z}, \\ T_S(\text{unperturbed}) &= T_0^S + B_0^S e^{-2P_S z}, \\ C_L(\text{unperturbed}) &= C_0^L + A_0^C E_1^*(P, \xi^2) + B_0^C e^{-2P_L z}, \\ C_S(\text{unperturbed}) &= C_0^S + B_0^C e^{-2P_S z} \end{aligned} \quad (8)$$

ここで、サフィックス L, S は、それぞれ、液相、固相を示している。また、 T_0^L , A_0^L , B_0^L 等は、境界条件より決められるべき定数である。

上記の記述は、界面先端近傍の場合は、界面垂直方向の強い依存性をもつ融液流動に依存した積分指数関数分布に支配され、次節で述べる境界条件が満足されるよう、指数関数項が付加されている、と解釈することもできる。

2.3 界面形状に摂動が加わったときの温度場、溶質濃度場の記述

界面形状に摂動が働き、ある瞬間に界面形状が

$$\xi^2 = 1 \Rightarrow \zeta^2 = 1 + \Delta, \quad \Delta = \delta (\xi^2 \eta^2)^{m/2} \cos(m\varphi) \quad (9)$$

のような界面に変形したと仮定する。このような界面形状変化に対応して温度場、溶質濃度場も変化する。摂動が微小であるとすると、温度場、溶質濃度場の変化も微小であるとみなせるので、界面摂動と同様の角度依存性を示す解を用いて

$$\begin{aligned} T_L &= T_L(\text{unperturbed}) \\ &\quad + A_m^L F_m(P_L \xi^2) (\xi^2 \eta^2)^{m/2} \delta \cos(m\varphi), \\ T_S &= T_S(\text{unperturbed}) \\ &\quad + B_m^S G_m(P_S \xi^2) (\xi^2 \eta^2)^{m/2} \delta \cos(m\varphi), \\ C_L &= C_L(\text{unperturbed}) + A_m^C F_m(P_C \xi^2) (\xi^2 \eta^2)^{m/2} \delta \cos(m\varphi), \\ C_S &= C_S(\text{unperturbed}) + B_m^C G_m(P_C \xi^2) (\xi^2 \eta^2)^{m/2} \delta \cos(m\varphi) \end{aligned} \quad (10)$$

where

$$F_m(x) = e^{-x} \Psi(m+1, m+1; x)$$

and

$$G_m(x) = e^{-x} \Phi(m+1, m+1; x) = 1$$

のように記述することができる。ここで $\Phi(m+1, m+1; x)$, $\Psi(m+1, m+1; x)$ は、合流型超幾何級数である。($m=0$ のときは $\Psi(m+1, m+1; x) = e^x E_1(x)$, $\Phi(m+1, m+1; x) = e^x$ となる。) この合流型超幾何関数の具体的表示は、Appendix II に示されている。

3. 境界条件（無限遠および界面上）と摂動条件

一方向凝固において満たされるべき境界条件としては、実験条件として与えられた無限遠の溶質濃度条件

$$z \rightarrow \infty \text{において}, \quad C_L \rightarrow C_L^\infty \quad (11)$$

実験の操作条件として付与された界面上における温度勾配

$$G_L = \frac{dT_L}{dz} \quad \text{at } \xi = 1 \text{ and } \eta = 0 \quad (12)$$

を満たす必要がある。これらの条件の他に界面上における条件として、

$$\text{温度の連続性: } T_L = T_S$$

$$\text{熱流束の保存: } H \cdot V_n = -K_L \nabla_n T_L + K_S \nabla_n T_S$$

H : 凝固線熱, n : 界面に垂直

$$\text{溶質の再分配: } k C_L = C_S \quad k: \text{溶質の分配係数}$$

$$\text{溶質流束の保存: } (1-k) C_L V_n = -D \nabla_n C_L + D_C \nabla_n C_S$$

$$\text{ギブス・トムソン条件: } T_I = T_M + \frac{\gamma}{\Delta S} K + m_0 C_L,$$

T_M : 純物質の融点, K : 曲率, m_0 : 液相線勾配

が満足される必要がある。

ここでは、針状デンドライト先端の安定性を考察しているので、先端近傍の条件が支配的であると仮定できよう。そこで、上記の界面での条件式中の関数 (T_L , T_S 等) を界面先端からの距離 ($r^2 = x^2 + y^2$) で展開し、先端 (r^0) および先端近傍 (r^2) のそれぞれのベキ毎に、個々の条件が満たされると仮定する。例えば、温度の連続性の条件に対しては

$$\begin{aligned} T_L &= T_0^L + A_0^L E_0^*(P_L, 1) + B_0^L e^{-P_L} + r^2 P_L B_0^L e^{-P_L} \\ T_S &= T_0^S + B_0^S e^{-P_S} + r^2 B_0^S e^{-P_S} \end{aligned} \quad (14)$$

のように先端近傍で展開、近似されるので、それぞれのベキに対する条件として

$$r^0: T_0^L + A_0^L E_0^*(P_L, 1) + B_0^L e^{-P_L} = T_0^S + B_0^S e^{-P_S} \quad (15)$$

$$r^2: P_L B_0^L e^{-P_L} = P_S B_0^S e^{-P_S} \quad (16)$$

が満足されていると仮定する。

摂動に対する条件も界面の摂動

$$\Delta = \delta (\xi^2 \eta^2)^{m/2} \cos(m\varphi) \quad (17)$$

が小さいとして、 Δ のベキの展開係数に対して界面上の条件が満たされると仮定し条件式を導く。その際、実験観察において、二次アーム発生の時点で先端曲率半径が最小となっていることが示されている^{3,4)}ので、摂動が働いた時の曲率変化を臨界条件として

$$\Delta K = 0 \quad (18)$$

であると仮定する。

以上のようにして導かれた条件(式)を Table 1 に示す。

4. 臨界デンドライト成長理論

前節で得られた境界条件式から、与えられた一方向凝固

Table 1 Conditions between parameters derived from boundary conditions

	Conditions	
Temperature Gradient at Tip	$G_L = -\frac{2}{\rho} (A_0^L + P_L B_0^L e^{-\lambda_L})$	①
Average Solute concentration	$C_0^L = C_\infty^L$	②
Temperature Continuity	$r^0; T_0^L + A_0^L E_1^*(P_L, 1) + B_0^L e^{-P_L} = T_0^S + B_0^S e^{-P_S}$	③
	$r^2; P_L B_0^L e^{-P_L} = P_S B_0^S e^{-P_S}$	④
	$\Delta; -A_0^L - P_L B_0^L e^{-P_L} + A_m^L F_m(P_L) = -P_S B_0^S e^{-P_S} + B_m^S G_m(P_S)$	⑤
Heat Flux conservation	$r^0; \frac{\Delta H}{c_P} P_L = A_0^L + P_L B_0^L e^{-P_L} - \frac{K_S}{K_L} P_S B_0^S e^{-P_S}$	⑥
	$r^2; -\frac{1}{2} \frac{\Delta H}{c_P} P_L = -\frac{1}{2} (A_0^L + P_L B_0^L e^{-P_L}) + P_L^2 B_0^L e^{-P_L} - \frac{K_S}{K_L} \left(-\frac{1}{2} P_S B_0^S e^{-P_S} + P_S^2 B_0^S e^{-P_S} \right)$	⑦
	$\Delta; \frac{m}{2} \frac{\Delta H}{c_P} P_L = A_0^L [-P_L(1+\lambda) - 1 - \Lambda Pr_L^*] - P_L^2 B_0^L e^{-P_L} + \frac{K_S}{K_L} P_S^2 B_0^S e^{-P_S} +$ $+ \frac{m}{2} \left(P_L B_0^L e^{-P_L} - \frac{K_S}{K_L} P_S B_0^S e^{-P_S} \right) - A_m^L \left[P_L \frac{\partial F_m}{\partial P_L} + \frac{m}{2} F_m \right] + \frac{K_S}{K_L} B_m^S \left[P_S \frac{\partial G_m}{\partial P_S} + \frac{m}{2} G_m \right]$	⑧
Solute Redistribution	$r^0; kC_i^L = C_0^S + B_0^C e^{-P_C}$	⑨
	$r^2; kP B_0^L e^{-P} = P_C B_0^C e^{-P_C}$	⑩
	$\Delta; k[-A_0 - P B_0 e^{-P} + A_m F_m(P)] = -P_C B_0^C e^{-P_C} + B_m^C G_m(P_C)$	⑪
Solute Flux conservation	$r^0; (1-k)PC_i^L = A_0 + P B_0 e^{-P} - \frac{D_C}{D} P_C B_0^C e^{-P_C}$	⑫
	$r^2; (1-k)P \left(-\frac{1}{2} C_i^L + P B_0 e^{-P} \right) = -\frac{1}{2} (A_0 + P B_0 e^{-P}) + P^2 B_0 e^{-P} - \frac{D_C}{D} \left(-\frac{1}{2} P_C B_0^C e^{-P_C} + P_C^2 B_0^C e^{-P_C} \right)$	⑬
	$\Delta; (1-k)P \left\{ \frac{m}{2} C_i^L - A_0 - P B_0 e^{-P} + A_m F_m(P) \right\} = A_0 [-P(1+\lambda) - 1 - \Lambda Pr_L^*] - P^2 B_0 e^{-P} + \frac{D_C}{D} P_C^2 B_0^C e^{-P_C} +$ $+ \frac{m}{2} \left(P B_0 e^{-P} - \frac{D_C}{D} P_C B_0^C e^{-P_C} \right) - A_m \left[P \frac{\partial F_m}{\partial P} + \frac{m}{2} F_m \right] + \frac{D_C}{D} B_m^C \left[P_C \frac{\partial G_m}{\partial P_C} + \frac{m}{2} G_m \right]$	⑭
Gibbs-Thomson Condition	$r^0; T_0^S + B_0^S e^{-P_S} = T_M - \frac{\gamma}{\Delta S} \frac{2}{\rho} + \frac{m_0}{k} (C_0^S + B_0^C e^{-P_C})$	⑮
	$r^2; P_S B_0^S e^{-P_S} = \frac{\gamma}{\Delta S} \frac{2}{\rho} + \frac{m_0}{k} P_C B_0^C e^{-P_C}$	⑯
	$\Delta; -P_S B_0^S e^{-P_S} + B_m^S G_m(P_S) = \frac{m_0}{k} [-P_C B_0^C e^{-P_C} + B_m^C G_m(P_C)]$	⑰

r^0 , r^2 ; and Δ ; in conditions mean that the condition is derived by constraint corresponding power r^0 , r^2 and Δ in the expansion of functions.

条件下で dendrite 先端曲率半径が予測できるか検討する。

決定されるべき未知数は、場の未定係数として

$$T_0^L, A_0^L, B_0^L, A_m^L, T_0^S, B_0^S, B_m^S, C_0^L, A_0, B_0, A_m, C_0^S, B_0^C, B_m^C,$$

の14個と、dendrite 先端曲率半径、 ρ 、合わせて15個である。一方、Table 1 より、条件式は17個与えられている。しかし、熱流束保存より与えられた r^2 の係数間の条件式⑦は、熱流束の r^0 の係数間の条件式⑥、温度の連続条件の r^2 の係数間の条件式④と（液相と固相の密度が同じであるとすると）独立ではない。同様に、溶質流束保存より与えられる r^2 の係数間の条件式⑬は、溶質流束の r^0 の係数間の条件式⑫、溶質再分配条件の r^2 の係数間の条件式⑩が成立していれば自動的に満足される。それゆえ、Table 1 で与えられる独立な条件式は15個となり、未知数

の数と同数になり、先端曲率半径を含めて全ての未知数が決定される。

物理的には、熱流束保存条件より与えられた r^2 の係数間の条件式⑦等の非独立性は、dendrite 先端近傍形状が回転放物形状でよく近似される、あるいは、dendrite 先端近傍形状が回転放物形状となる理由のひとつであると考えられる。

4.1 先端曲率半径の予測法（計算法）

Table 1 で与えられた条件式から、次のように dendrite 先端曲率半径を予測することができる。簡単化するために

$$\tilde{G}_L = \left[\frac{\Delta H}{c_P} P_L + \frac{\rho}{2} G_L \right] / \left(\frac{K_S}{K_L} \right) \quad (19)$$

と定義すると、式①、④、⑤、⑥、⑧より、 A_0^L , B_0^L , B_0^S ,

A_m^L, B_m^S は

$$\begin{aligned} P_L B_0^L e^{-P_L} &= P_S B_0^S e^{-P_S} = -\tilde{G}_L \\ A_0^L &= -\frac{\rho}{2} G_L - P_L B_0^L e^{-P_L} \\ B_m^S G_m(P_S) &= B_U^S / B_D^S \\ A_m^L F_m(P_L) &= A_0^L + B_m^S G_m(P_S) \end{aligned} \quad (20)$$

のように、ペクレ数の関数として導かれる。ここで、 B_U^S 、 B_D^S は次式で定義されている。

$$\begin{aligned} B_U^S &= -\frac{m}{2} \frac{\Delta H}{c_p} P_L - A_0^L \left\{ \frac{P_L}{F_m} \frac{\partial F_m}{\partial P_L} + \frac{m}{2} + P_L(1+\lambda) \right. \\ &\quad \left. + 1 + \text{APr}_L^* \right\} + \frac{m}{2} \left(1 - \frac{K_S}{K_L} \right) P_L B_0^L e^{-P_L} \\ B_D^S &= \frac{P_L}{F_m} \frac{\partial F_m}{\partial P_L} + \frac{m}{2} - \frac{K_S}{K_L} \left[\frac{P_S}{G_m} \frac{\partial G_m}{\partial P_S} + \frac{m}{2} \right] \end{aligned} \quad (21)$$

溶質に関する未知係数に対しては、式⑩より B_0^C が

$$P_C B_0^C e^{-P_C} = \left(P_S B_0^S e^{-P_S} - \frac{\gamma}{\Delta S} \frac{2}{\rho} \right) / \left(\frac{m_0}{k} \right) \quad (22)$$

で与えられ、式⑩、⑪、⑫、⑬より、 A_0, B_0, A_m, B_m^C は

$$\begin{aligned} P B_0 e^{-P} &= P_C B_0^C e^{-P_C} / k \\ A_0 &= \{ - (1-k) P C_0^L + (1-D_C/D) P_C B_0^C e^{-P_C} \} \\ &\quad / \{ (1-k) P E_1^*(P, 1) - 1 \} \\ B_m^C G_m(P_C) &= B_U^C / B_D^C \\ A_m F_m(P) &= A_0 + \frac{1}{k} B_m^C G_m(P_C) \end{aligned} \quad (23)$$

のように、ペクレ数 P と先端曲率半径 ρ の関数として与えられる。ここで、

$$\begin{aligned} B_U^C &= -\frac{m}{2} (1-k) P C_0^L - A_0 \left\{ \frac{P}{F_m} \frac{\partial F_m}{\partial P} + \frac{m}{2} + P(1+\lambda) \right. \\ &\quad \left. + 1 + \text{APr}_P^* \right\} + \frac{m}{2} \left(1 - k \frac{D_C}{D} \right) P B_0 e^{-P} \\ B_D^C &= \left[\frac{P}{F_m} \frac{\partial F_m}{\partial P} + \frac{m}{2} + P \right] / k - \left[P + \frac{D_C}{D} \left(\frac{P_C}{G_m} \frac{\partial G_m}{\partial P_C} + \frac{m}{2} \right) \right] \end{aligned} \quad (24)$$

で定義されている。上記で使われていない式③、⑨、⑮は定数 T_0^L, T_0^S, C_0^S を決めるための条件式となっている。

具体的計算は次のように行えばよい。凝固条件として、温度勾配 G_L 、平均溶質濃度 C_∞^L 、無限遠における融液の流動速度 U が与えられているとする。ある凝固速度 V_0 のとき、先端曲率半径 ρ を仮定するとペクレ数 P_L, P_S, P, P_C が決まる。上に述べた式(20)、(22)、(23)により、 B_0^L, B_m^S と B_0^C, B_m^C が、ペクレ数と先端曲率半径の関数として与えられるので、式⑰

$$\begin{aligned} &- P_S B_0^S e^{-P_S} + B_m^S G_m(P_S) \\ &= \Delta K + \frac{m_0}{k} (-P_C B_0^C e^{-P_C} + B_m^C G_m(P_C)) \end{aligned} \quad (25)$$

を満足するような先端曲率半径 ρ を数値的に選べばよい。この選択された先端曲率半径 ρ に対応してペクレ数 P_L, P_S, P, P_C 、および未定係数 A_0^L, B_0^L, B_0^S 等が決定される。先端溶質濃度は

$$C_i^L = C_0^L + A_0 E_1^*(P, 1) + B_0 e^{-P} \quad (26)$$

で与えられ、先端過冷度は

$$\Delta T = \frac{\gamma}{\Delta S} \frac{2}{\rho} - m_0 (C_i^L - C_\infty^L) \quad (27)$$

で与えられる。このようにして、全ての境界条件を満たす先端曲率半径 ρ が、成長速度 V_0 に対して求められる。

5. 融液流動のデンドライト先端曲率半径への寄与と実験結果との比較

臨界デンドライトの凝固実験は、体心立方構造をもつサクシノニトリル-アセトン合金を試料としてなされている。そのため、摂動解の z 軸まわりの角方向依存性に対応する次数 m の値は、二次アーム成長方向に対応させて、 $m=4$ として計算した。計算に用いた合金の物性値を **Table 2** に示す。

融液流動 U があるときの場の関数

$$E_1^*(P, 1) = \int_1^\infty F_P(\xi^2) d\xi^2 \quad (28)$$

等の値は、積分を $t=1/\xi^2$ で変数変換し、 $0 \leq t \leq 1$ の間を区分積分して数値的に求めた。

Fig. 2 に融液流動 U の値をパラメーターとして、予測

Table 2 Physical properties for Succinonitrile-0.3 mol% Acetone alloy used in calculations. The temperature gradient is 4.0 K/mm

Property		
T_M [K]	Melting point	331.24
α_L [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	Thermal diffusivity of liquid	1.134×10^{-7}
$\frac{K_S}{K_L}$ [-]	Ratio of thermal conductivity	1.009
$\frac{\Delta H}{c_p}$ [K]	Latent heat of fusion for unit mass	24.19
D [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	Diffusivity of solute in liquid	1.27×10^{-9}
$\frac{\gamma}{\Delta S}$ [K·m]	Capillary constant	6.167×10^{-8}
k [-]	Redistribution coefficient	0.103
m_0 [K/mol%]	Liquidus slope	-2.16

The density of melt in liquid is assumed same to that in solid in calculations.

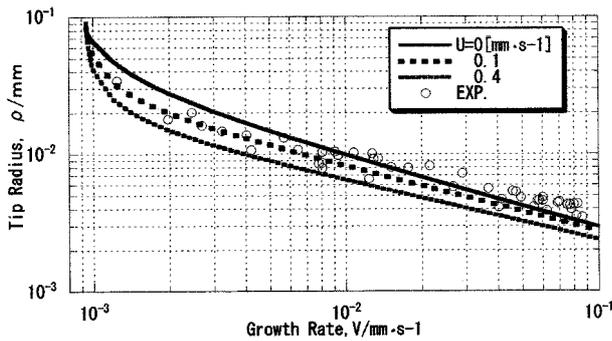


Fig. 2 Predicted tip radius of curvature vs. growth rate with melt flow. U shows the velocity of melt flow coming to the dendrite tip. Circles show experimentally observed tip radius of curvature of dendrite.

された先端曲率半径を示す。 $U=0$ のときが融液流動がない拡散のみに支配された時の予測値となっている。融液流動の流速は、サクシノニトリルの（地上における）過冷凝固実験の予測に用いられた値とほぼ同程度の値を用いて予測されている。

図に示されているように、 dendraitへ向かって流れてくる融液流動は、先端曲率半径を小さくし、その寄与は dendrait成長速度が大きくなるにつれ小さくなっている。図には実験で測定された先端曲率半径も示されているが、先端曲率半径の低速における成長速度依存性は適切に予測されていることが判る。これは、理論予測は定常成長に対する解を用いてなされ、一方、実験における dendraitも低速成長であるためほぼ定常成長と見なせ、理論予測条件と実験条件がほぼ対応しているためであるといえよう。これに対して高速の成長速度での理論予測と実験測定値とのずれは、実験における dendraitが定常成長していると思えなくなるために生じていると考えられる。

実験においては、融液流動は自然対流に起因して発生している。自然対流を無限遠からの流れで近似可能かは文献(7)で数値解析により検討されている。界面形状形成に寄与する dendrait先端近傍の融液流れは、オセーン近似によりよく近似されると報告されている。また、仮想される無限遠のオセーン近似流速は、自然対流の最大流速の5倍程度の大きさと報告している。

純サクシノニトリルの重力方向に凝固する過冷凝固においては、液体の温度が固相である dendraitの温度より低いため、融液は dendraitへ向かって流れてくる。この低温の融液が先端温度勾配 G_L を大きくし、熱流束を保存させるため成長速度 V_0 が大きくなると理解される^{6,8,9}。しかし、一方向凝固において dendraitへ向かって流れてくる融液流動が、先端曲率半径を小さくすることは、必ずしも自明なことではない。融液流動が先端溶質濃度勾配 G_C を大きくしたとき、同時に先端溶質濃度 C_L^I も変化して、溶質流束保存を達成できる。そのため、先端

曲率半径は摂動条件⑦式の温度変化と溶質濃度変化をバランスさせるよう、決定されていると考えられる。一方、成長速度が大きくなると融液流動の寄与が相対的に小さくなることは、融液流動と dendraitとの相互作用時間が短くなるためであると理解されよう。

6. 結 言

一方向凝固する dendraitに向かつて融液が流れてくる時の、回転放物形状まわりの融液流動の解が導かれた。融液流動下での拡散方程式の解を用いて温度場、溶質濃度場を記述することにより、融液流動の凝固への寄与が検討された。ここで、解析対象とした dendraitは、二次アームが発生する直前の枝のない臨界 dendraitである。

過冷凝固の場合と異なり、一方向凝固においては、温度、溶質濃度分布双方が界面形態の決定に寄与するため、融液の流動が界面を安定化させるか、不安定化させるか、即断することはできない。本報告では、摂動論を用いて dendrait先端曲率半径の予測を行った。融液流動は dendrait先端曲率半径を小さくし、その程度は低速凝固ほど顕著であると予測された。この予測はサクシノニトリルアセトン合金試料を用いた実験結果と比較・検討され、良好な対応関係にあることが示された。微小重力下での実験がなされれば、拡散支配の現象が実現され、融液流動〔対流〕の寄与がより明確化されることが期待される。

本研究の一部は、財団法人宇宙フォーラム「宇宙環境利用に関する地上公募研究」の支援を受け実施されました。ここに謝意を表します。

Appendix I 回転放物形状まわりの融液流動

回転放物形状をした dendrait（針状結晶、速度 V_0 で Z -軸方向に成長）に向かつて、融液が速度 U でゆっくり（低レイノルド数）と流れてくる時、オセーン近似を適用すると融液流動に対するナビエーストクス方程式と連続の式は次のようになる。

$$\begin{aligned} \nabla^2 \bar{v} - \frac{1}{\rho_0} \bar{\nabla} P &= -(U + V_0) \frac{\partial \bar{v}}{\partial Z} \\ \bar{\nabla} \cdot \bar{v} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

次に、関数 Φ, χ を用いて次のように速度成分が表されるとする。

$$\begin{aligned} v_x &= \frac{\partial \Phi}{\partial X} + \frac{1}{2k} \frac{\partial \chi}{\partial X}, \quad v_y = \frac{\partial \Phi}{\partial Y} + \frac{1}{2k} \frac{\partial \chi}{\partial Y}, \quad v_z = \frac{\partial \Phi}{\partial Z} + \frac{1}{2k} \frac{\partial \chi}{\partial Z} + \chi \\ P &= \rho_0 (U + V_0) \frac{\partial \Phi}{\partial Z} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

ナビエーストクス方程式と連続の式を満たすためには、関数 Φ, χ は次の条件を満たさねばならない。

$$\nabla^2 \Phi = 0, \quad \nabla^2 \chi = -2k \frac{\partial \chi}{\partial Z} \quad (\text{A.3})$$

ここで

$$k = (U + V_0) / 2\nu \quad (\text{A.4})$$

とおいた。これらの方程式の回転放物座標系の解が、変数 ξ^2 のみに依存すると仮定すると

$$\Phi = \frac{A}{2} \log \xi^2, \chi = \frac{B}{2} E_1(A\xi^2) + D \quad (\text{A.5})$$

(A, B, D: 定数) と求められる。ここで

$$A = k\rho = \rho(U + V_0) / 2\nu. \quad (\text{A.6})$$

定数は、無限遠で

$$v_z = -(U + V_0) \quad (\text{A.7})$$

であり、デンドライト先端で

$$\bar{v} \cdot \bar{n} = -V_0, \frac{\partial v_z}{\partial Z} = 0 \quad (\text{A.8})$$

であるとする

$$A = \frac{Ue^{-A}}{kE_1(A)}, B = \frac{2U}{E_1(A)}, D = -(U + V_0) \quad (\text{A.9})$$

のように決まる。

速度成分 v_x, v_y, v_z は、定義式 (A.2) より容易に求められる。回転放物座標系における速度成分は

$$\begin{aligned} v_\xi &= \frac{\eta}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2}} \cos \varphi \cdot v_x + \frac{\eta}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2}} \sin \varphi \cdot v_y + \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2}} \cdot v_z \\ &= \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2}} \left\{ \frac{U}{A\xi} \frac{e^{-A} - e^{-A\xi^2}}{E_1(A)} + \xi U \frac{E_1(A\xi^2) - E_1(A)}{E_1(A)} - \xi V_0 \right\} \\ v_\eta &= \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2}} \cos \varphi \cdot v_x + \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2}} \sin \varphi \cdot v_y + \frac{\eta}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2}} \cdot v_z \\ &= -\frac{\eta U}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2}} \frac{E_1(A\xi^2) - E_1(A)}{E_1(A)} + \frac{\eta V_0}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2}} \\ v_\varphi &= -\sin \varphi \cdot v_x + \cos \varphi \cdot v_y = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

のように決まる。

この融液流動のもとでの液相温度, T_L , に対する拡散方程式は

$$\alpha_L \nabla^2 T_L = \bar{v} \cdot \bar{\nabla} T_L \quad (\text{A.11})$$

となる。ここで

$$\bar{v} \cdot \bar{\nabla} T_L = v_\xi \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2}} \frac{\partial T_L}{\partial \xi} + v_\eta \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2}} \frac{\partial T_L}{\partial \eta} + v_\varphi \frac{1}{\xi \eta} \frac{\partial T_L}{\partial \varphi} \quad (\text{A.12})$$

であるので、回転放物座標系における拡散方程式は

$$\frac{\partial}{\partial \xi^2} \left(\xi^2 \frac{\partial T_L}{\partial \xi^2} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta^2} \left(\eta^2 \frac{\partial T_L}{\partial \eta^2} \right)$$

$$= P_L \left\{ \left[\frac{\lambda}{A\xi} \frac{e^{-A} - e^{-A\xi^2}}{E_1(A)} + \xi \lambda \frac{E_1(A\xi^2) - E_1(A)}{E_1(A)} - \xi \right] \xi \frac{\partial T_L}{\partial \xi^2} - \left[\eta \lambda \frac{E_1(A\xi^2) - E_1(A)}{E_1(A)} - \eta \right] \eta \frac{\partial T_L}{\partial \eta^2} \right\} \quad (\text{A.13})$$

となる。

T_L が界面に垂直な座標 ξ のみの関数であると仮定すると、本文中の積分指数関数を変形した解が容易に導かれる。界面近傍の近似解を求めるために、上記の方程式において右辺の流動に依存した係数に対し $\xi^2 = 1$ とおいてしまうと

$$\frac{\partial}{\partial \xi^2} \left(\xi^2 \frac{\partial T_L}{\partial \xi^2} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta^2} \left(\eta^2 \frac{\partial T_L}{\partial \eta^2} \right) = P_L \left\{ -\xi^2 \frac{\partial T_L}{\partial \xi^2} + \eta^2 \frac{\partial T_L}{\partial \eta^2} \right\} \quad (\text{A.14})$$

となり、この方程式の解として

$$T_L = B e^{-P_L(\xi^2 - \eta^2)} \quad (\text{A.15})$$

が得られる。

Appendix II 合流型超幾何級数^{9,10)}

ここでは、本文中に用いられている合流型超幾何級数の表式を具体的に記す。これらの表式は、合流型超幾何級数の間の漸化式を用いて導かれている。第一種、第二種の合流型超幾何級数は以下の様に表される。

$$\begin{aligned} \Psi(m+1, m+1; x) &= \frac{(-1)^m}{m!} \left\{ e^x E_1(x) + \sum_{k=1}^m \frac{(-1)^k (k-1)!}{x^k} \right\} \\ \Phi(m+1, m+1; x) &= e^x \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

本文中で使われる関数の形は

$$\begin{aligned} F_m(x) &= e^{-x} \Psi(m+1, m+1; x) \\ G_m(x) &= e^{-x} \Phi(m+1, m+1; x) \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

であり、計算に用いられる関数は上記の表式を用いて

$$\begin{aligned} \frac{x}{F_m(x)} \frac{\partial F_m(x)}{\partial x} &= \frac{(-1)^{m+1} m!}{x^m} \left/ \left\{ e^x E_1(x) + \sum_{k=1}^m \frac{(-1)^k (k-1)!}{x^k} \right\} \right. \\ \frac{x}{G_m(x)} \frac{\partial G_m(x)}{\partial x} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

となる。

参考文献

- 1) W. Kurz and J. D. Fisher: J. Cryst. Growth, **29** (1981) 11.
- 2) J. S. Langer and H. Muller-Krumbhaar: Acta Metall., **26** (1978) 1681, 1689, 1697.
- 3) 宮田保教: 日本金属学会誌, **61** (1997) 1101.
- 4) 宮田保教, 久米幸夫, 藤本 学, 森田知二: 日本マイクログラビティ応用学会誌, **14** (1997) 114.

- 5) Scientific Results of German Spacelab Mission D1, Edt. By P. R. Sahm. DFLVLR, Germany, (1987) CH.4.
- 6) Y. Miyata: ISIJ International, **35** (1995) 600.
- 7) 大沼 寛, 宮田保教: 日本金属学会誌, **56** (1992) 1329.
- 8) 宮田保教, 菅原 清, 高野敦志, 垣内孝弘: 日本金属学会誌, **58** (1994) 1105.
- 9) Y. Miyata and M. Takeda: ISIJ International, **35** (1995) 596.
- 10) Handbook of Mathematical Functions: Edt. by M. Abramowitz and I. A. Stegun, Dover Pub., Inc., New York (1965).
- 11) Higher Transcendental Functions, Edt. by A. Erdelyi, McGraw Hill Book Company, Inc. (1952).

(2002年 2月11日受理, 2002年 3月22日採録)