

ノート

有機化合物モデルを用いた凝固形態の検討

西村 信司*¹⁾

Investigation of solidification morphologies used on organic materials

Shinji Nishimura*¹⁾

キーワード：一方向凝固，その場観察，凝固形態

Keywords：Unidirectional solidification, *In-situ* observation, Solidify morphology

1. はじめに

Al-9mass%Si合金の凝固組織は、図1に示すデンドライト組織と共晶組織に大別できる。これら組織の大きさは、共晶Siの大きさ・分散に従い、機械的性質に大きく影響を与える。このため、組織の大きさを自由に制御できれば性能改善が行える。

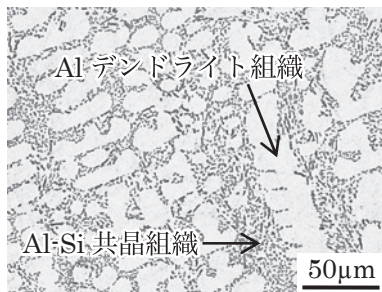


図1. Al-9mass%Si合金の凝固組織

これら組織の大きさは、組成及び凝固条件によって変化する。このため、目的の組織及び組織サイズが得られる条件を理論的及び実験的に得る研究がなされてきた。理論的に組織サイズと条件を得るには、固/液界面近傍の熱・物質の移動を詳細に検討する必要がある。そのため、凝固中の固/液界面を“その場観察”する事が望ましい。“その場観察”には金属結晶成長形態を模せる有機化合物が用いられてきた。これらの理論的検討の多くはデンドライトと共晶組織のいずれかを対象としてきた。二つの組織が同時に形成される凝固（速度）領域がある場合の理論予測研究は少ない。また、三元系以上の合金では、二種以上の凝固組織の複合界面が存在する可能性が高い。

そこで、複合した組織形成がなされる場合の新しい組織サイズ予測法を検討するために“その場観察”装置を新た

に作製した。装置構造は宮田らの報告⁽¹⁾を参考にした。本稿では、装置構造と仕様及び装置から得られる形態及び組織サイズとその妥当性について報告する。

2. その場観察装置

2.1 装置構成及び仕様 装置は凝固界面を観察できるように図2に示す構成とした。実験試料を融解し、凝固させるための部分である融解・凝固部、試料セルを等速で移動させるための駆動部、凝固過程を観察し記録するための観察・記録部からなる。各部構成要素の仕様を表1に示す。温度制御はデジタルプログラム調節計によって供給電流量を調整し、温度（勾配）制御を行った。融解部と凝固部の間には10 mm程度の隙間があり顕微鏡による“その場観察”及びCCDカメラを用いた画像データの記録が可能となっている。

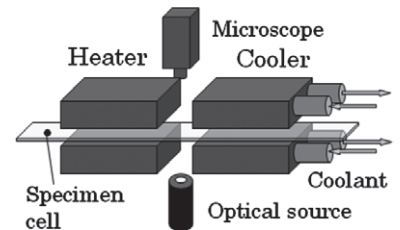


図2. その場観察装置模式図

2.2 実験試料及び試料セル 実験試料として溶媒にサクシノニトリル (Succinonitrile, $\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, 以下SCNと略記)を用いた。溶質にはアセトンとしょう脳を用いた。実験に用いたSCNは減圧蒸留及びゾーンリファインを行い、純度を99.9%以上（不純物をアセトンと仮定した場合）に高めたものである。SCN-アセトン系はデンドライト組織、SCN-しょう脳系は共晶組織を模すために使用され、物性値も既

表1. 構成要素の主な仕様

融解部	最高温度	200 °C	熱源：ラバーヒーター	プログラム温調計によるPID制御
凝固部	最低温度	-25 °C	熱源：ペルチェ素子	冷却液を循環させることにより氷点下を実現
駆動部	最低速度	0.05 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	駆動形式：ステッピングモータによるステップ制御	
観察部	最小倍率	等倍	透過型顕微鏡 (CCDカメラとの接続により凝固界面の録画が可能)	
	最大倍率	144倍		

知であるため、理論予測との検討が容易である。

図3に示す試料セルに試料を封入し実験に供した。試料セルはテンパックス®ガラス製である。また、ガラス板厚は0.5 mmであり、試料を封入する空間の厚みは約0.5 mmである。試料セル内には凝固方向に垂直になる様にK熱電対を配置しており、凝固中の温度勾配を測定できる。

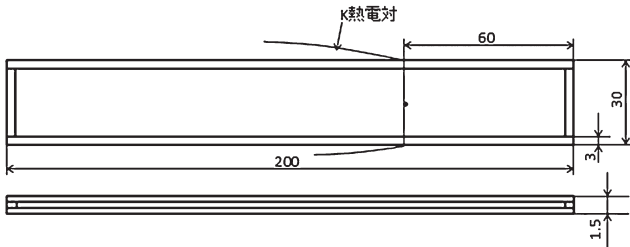


図3. 試料セルの構造

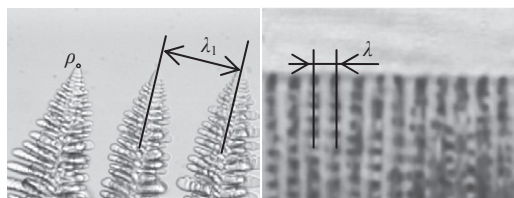
3. 実験

3.1 実験及び評価方法 一方向凝固実験を行い、これまでの予測理論と比較する事で妥当性を評価する。実験条件を表2に示す。

表2. 実験条件

材料系	SCN-アセトン系	SCN-しょう脳系
溶質濃度	0.25 mol%アセトン	24 mass%しょう脳(共晶組成)
凝固速度	0.01~0.1 mm・s ⁻¹	0.0001~0.0007 mm・s ⁻¹
温度勾配	1.8±0.2 K・mm ⁻¹	

SCN-アセトン系では図4(a)に示す先端曲率半径 ρ 及び一次アーム間隔 λ_1 を、SCN-しょう脳系では図4(b)に示すラメラ間隔 λ を測定量とした。 ρ 及び λ_1 はKurz&Fisher⁽²⁾によって式(1)及び式(2)であると提案されている。また、ラメラ間隔 λ はJackson&Hunt⁽³⁾により式(3)となる。このとき式(1)~(3)の V は凝固速度、 D は溶質拡散係数、 Γ はGibbs-Tomson係数、 k は平衡分配係数、 ΔT_0 はある溶質濃度における液相線と固相線温度の差、 α^L は凝固潜熱、液相線勾配及び界面張力からなる定数、 Q^L は体積比、溶質濃度及び拡散係数によって決まる定数である。



(a) デンドライト組織 (b) 共晶組織
図4. 各組織の測定量

$$\rho = \sqrt{4\pi^2 D \Gamma / \Delta T_0 k V} \dots\dots\dots (1)$$

$$\lambda_1 = 4.34 (\Delta T_0 D \Gamma)^{0.25} / (k V)^{0.25} \cdot G^{0.5} \dots\dots\dots (2)$$

$$\lambda = \sqrt{\alpha^L / Q^L V} \dots\dots\dots (3)$$

3.2 実験結果 実験より得られた固/液界面形態を図5に示す。SCN-アセトン系ではデンドライト形態が、SCN-

しょう脳系の共晶組成では共晶組織であるラメラロード形態が現れた。図6に図5より得られた測定量(先端曲率半径 ρ 、一次アーム間隔 λ_1 及びラメラ間隔 λ)を示す。凝固速度の増加に従い、 ρ 、 λ_1 及び λ が小さくなっている。この結果は式(1)~(3)をよく満たしている。

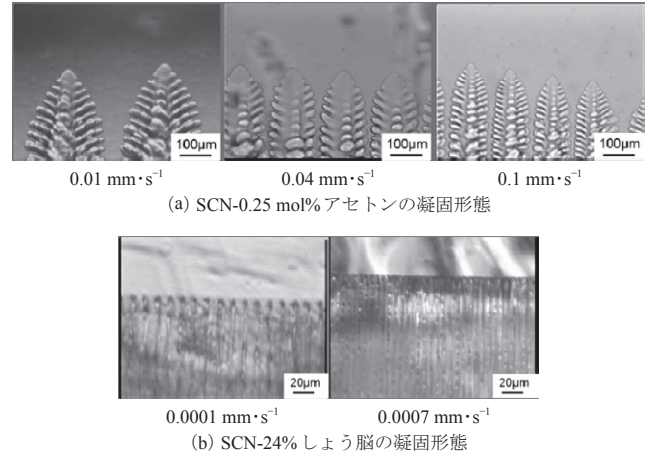


図5. 有機化合物モデルの凝固形態

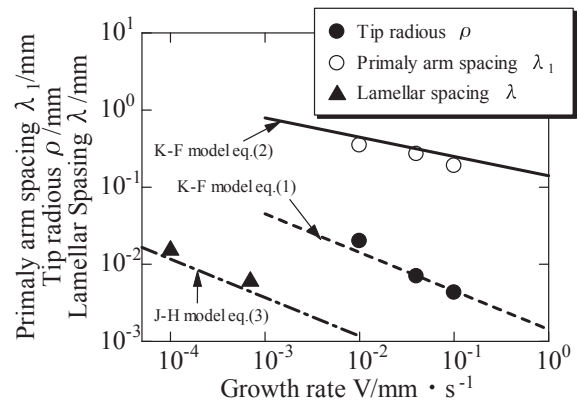


図6. 先端曲率半径 ρ 、一次アーム間隔 λ_1 、ラメラ間隔 λ の凝固速度依存性

4. まとめ

試料を調整する事により、本装置を用いて任意の凝固形態を現す事ができ、その組織サイズはこれまでの理論予測をよく満たす。

本報告で、有機化合物モデルを用いて詳細な凝固形態が検討可能である事が確認できた。今後更なる実験検討を繰返す事で、予測理論の確立に役立つと期待できる。

(平成25年7月19日受付, 平成25年8月15日再受付)

文 献

(1) Y. Miyata, H. Takahashi, M. Herai : 「Constrained solidification in high rate and transition of morphology」, J. Japan inst. Metals, No.71, pp.1032-1040 (2007)
 (2) W. Kurz, D.J. Fisher : 「Fundamentals of solidification」, Trans Tech. Publ., Paris, (1984)
 (3) K. A. Jackson, J. D. Hunt : 「Lamellar and rod Eutectic growth」, Trans. Metall. Soc. AIME, Vol.236, pp.1129-1142 (1966)