

デンドライト形態に関する一考察

三芳合金工業株式会社 小笠原 義仁

1. 諸言

鋳造における凝固組織としてデンドライト形態は身近な存在であり、近年ではフェーズフィールド法などのシミュレーションによって、現象を視覚的に再現することができる。しかし、デンドライトが何故かのように、樹枝状結晶とも呼ばれる複雑な形状を持つかについて、その本質について議論されることは少ない。

本報では、偏微分方程式論を用いた数学的構造と界面移動現象との間の関係を議論することにより、形態学的複雑さを生み出す本質について議論する。

2. 界面の発展方程式

まず、凝固現象は固液界面の移動として理解することができます。議論を分かり易くするために2次元平面で考えるならば、凝固界面は図1の赤線に示されるように、2次元平面における曲線で表すことができる。

この観点から見ると、凝固が進むということは、固液界面を表す曲線が、固相側から液相側に移動するということである。

今、横軸を x 軸、縦軸を y 軸とすると、ある時刻における界面の曲線は、 x の関数として

$$y = f(x)$$

と表すことができる。固液界面が時間と共に移動することを考慮すると、 y は x だけの関数ではなく、時刻 t についての関数にもなる。

$$y = f(x, t)$$

この関数をあらためて $y(x, t)$ と表記して、界面形状関数と呼ぶ。

今、各時刻 t において与えられている界面 $y(x, t)$ が次の瞬間にどのように変化していくかについて、そのメカニズムが分かっているとして、次のような界面の発展方程式で表現されるとする。

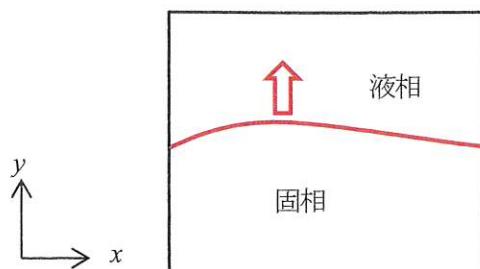


図1 2次元平面上の固液界面

$$\dot{y}_t = F(t, y, y_x, y_{xx}). \quad (1)$$

ここで、 y_t は関数 y の t に関する偏微分

$$y_t = \partial y / \partial t$$

のことであり、 y_x, y_{xx} はそれぞれ関数 y の x に関する1階偏微分、2階偏微分である。

$$y_x = \partial y / \partial x, \quad y_{xx} = \partial^2 y / \partial x^2.$$

すなわち(1)式は、表面形状関数 $y(x, t)$ の時間変化 y_t が、時間 t および y, y_x, y_{xx} の関数 F で表現できるということである。

3. 偏微分方程式論から得られる知見

偏微分方程式(1)は、極めて一般的に与えられている式であるので、具体的に解を求めるとはできない。しかし偏微分方程式論からの知見を利用すると、(1)式の解が満たす性質についての議論をすることができる。

まず、(1)式の右辺の関数 F が次の性質を満たす場合を考える。

- (i) $\partial F / \partial y_{xx} > 0$
- (ii) $\partial F / \partial y_{xx} < 0$

ここで、関数 F は t, y, y_x, y_{xx} の関数であるので、それらの変数(特に y_{xx})で偏微分ができることに注意されたい(詳しくは関数 F が C^1 級である事を仮定している)。すなわち上記の条件は、関数 F を y_{xx} により偏微分した時に、その符号が正[(i)]もしくは負[(ii)]となる時を考えるということである。

(1)式は極めて一般的な方程式であるにもかかわらず、条件(i)もしくは(ii)を与えるだけで、解の性質について議論することができる¹⁾。具体的には、条件(i)が与えられている時、図2に示されるように、ある時刻で解曲線に1つのピークがあった時に、そのピークが2つのピークに分岐することはない。逆に、条件(ii)が与えられている時は、2つのピークが合体して1つのピークになることはない、という事が数学的に証明できる。すなわち、直感的に言い換えるならば、条件(i)が成り立つ時は、解曲面が複雑化する事はない。逆に条件(ii)が成り立つ時は、解曲面が単純化することはない、ということになる。ここで我々は、(1)式の解曲面を固液界面と考えているのであるから、デンドライトのような複雑な形状を記述する方程式は、条件(i)ではなく、条件(ii)を満たすことが予想される。

さらに、条件

$$(iii) \quad F(t, y, 0, 0) = \text{定数}$$

を追加すると、次のことが主張できる。まず、解曲面に極

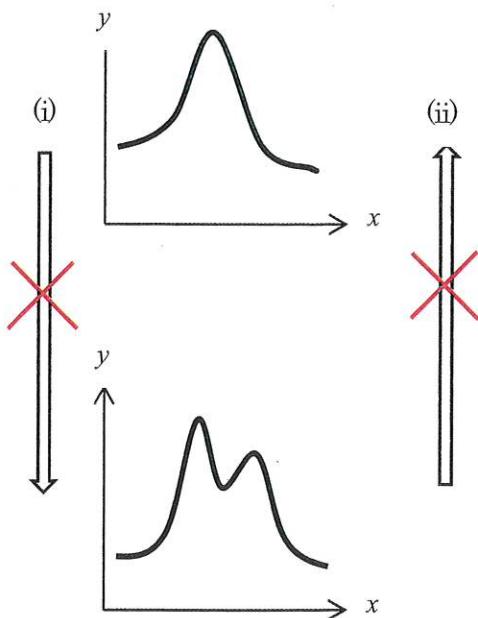


図2 発展方程式の解の性質

大値と極小値が存在すると仮定する。もし方程式(1)が条件(i)と条件(ii)を満たすならば、極大値と極小値の値の差が、時間と共に小さくなっていく。あるいは、方程式(1)が条件(ii)と条件(iii)を満たすならば、極大値と極小値の差が、時間と共に大きくなっていく、ということが数学的に証明できる。

ここで、方程式(1)の解を、我々は界面の曲線と考えている。凝固現象においては、固液界面が固相側から液相側に移動しているわけであるが、平らであった界面に摂動が与えられて、微小な極大値、極小値が得られた時に、条件(i)(iii)の時のような性質を持っているとするならば、界面はまた平らに戻り、いつまでたってもデンドライトのような複雑な形状には至らない。一方で、条件(ii)(iii)の時のような性質を持っているならば、微小な摂動が増幅されて、複雑な形状を可能とする。

したがって、方程式(1)がデンドライトのような複雑な形状を記述するための方程式であるためには、まず条件(ii)を満たして、さらにはデンドライト形成の初期においては条件(iii)をも満たすことが予想される。

それでは、そのような方程式が具体的にどのように与えられるかについて、次節で見ていこう。

4. 固液界面の発展方程式

まず、議論を分かり易くするために、純金属について考える。この時、固液界面の形状に関して、対照的な議論が得られることが知られている。すなわち、固相の温度より液相の温度の方が高い状況で凝固する時は、固液界面は平らなままで凝固していく。一方で、固相の温度より液相の温度の方が低い状況で凝固する時(過冷却の時)は、固液界面は、デンドライトのような複雑な形状となる。

今、固相の温度より液相の温度の方が高いという状況

を、図3の(a)のように考えて、正の温度勾配を持つものとする。逆に図3の(b)のように、固相の温度より液相の温度の方が低いという状況を負の温度勾配であるとする。

ここで、凝固現象における界面の発展とは、固液界面における熱収支によって凝固潜熱が消費される事によって発展していくものであることを思い出されたい。したがって、固相温度より液相温度の方が高い状況だけではなく、固相温度より液相温度の方が低い状況であっても、凝固が進むことは可能である。

具体的にその内容を見ていこう。まず、図3(a)のような温度勾配が正の場合を考える。熱流束は熱伝導率と温度勾配の積で表されるから、固相の熱伝導率を C_S 、液相の熱伝導率を C_L として、界面における固相側の温度勾配を G_S 、液相側の温度勾配を G_L とすると、界面における固相側と液相側の熱流束の差は

$$C_S G_S - C_L G_L \quad (2)$$

で得られる^{2,3)}。すなわち、液相から流入する熱流束よりも固相に流出する熱流束の方が大きいために、その差で凝固潜熱が消費されて凝固が進む(凝固界面が進展する)。

一方で、図3(b)のように温度勾配が負の場合は、固相から流入する熱流束よりも液相に流出する熱流束の方が大きいために凝固が進むが、 G_S 、 G_L の値が負の値であるために、結局熱流束の差は(2)式となり、これが凝固の駆動力となる。

実際、凝固潜熱を L とすると

$$(C_S G_S - C_L G_L) / L$$

により、界面の法線方向への移動速度が求まる。それを y 軸方向への速度に変換するには

$$(1 + y_x^2)^{1/2}$$

をかけば良く、結局 y 軸方向への速度 y_t は

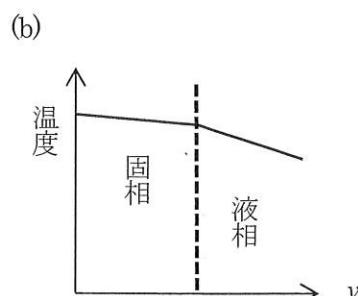
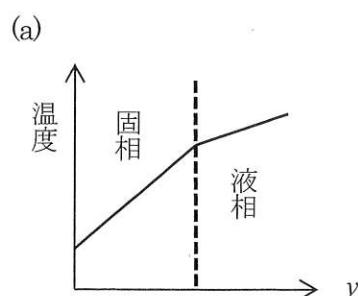


図3 温度勾配

$y_t = (1 + y_x^2)^{1/2} (C_S G_S - C_L G_L) / L$ (3)
 となる。ただしこれは、どの界面においても、温度勾配 G_S, G_L が一定である状況を考えている。実際には、界面形状によって温度勾配は変化する。それを次の図で見ていく。

図4(a)のように、赤線を界面として破線で得られるような等温線が得られているとする。もし界面が(b)のように曲率をもつならば、図の破線が示すような等温線が得られる(界面が固相側から液相側に移動している事を考慮されたい)。すなわち、上向きに凸である事を正の曲率であるとすると、曲率が大きいほど液相の温度勾配が大きくなり、固相の温度勾配は小さくなる傾向にある。この時、曲率は

$$K = -y_{xx}/(1 + y_x^2)^{1/2}$$

で表されて、液相側における温度勾配の曲率による効果を $f_L(K)$ 、固相側における温度勾配の曲率による効果を $f_S(K)$ として、定数としていた温度勾配 G_L, G_S に

$$G_L f_L(K), \quad G_S f_S(K)$$

と乗算すると、関数 $f_L(K), f_S(K)$ は

$$df_L(K)/dK > 0, \quad df_S(K)/dK < 0$$

という性質を持つことになる。さらに、界面が平らな時(曲率が0の時)、温度勾配が G_L, G_S 自身になるとする。

$$f_L(0) = f_S(0) = 1$$

を満たすことになる。すなわち(3)式は以下のように修正される。

$$\begin{aligned} y_t &= (1 + y_x^2)^{1/2} (C_S G_S f_S(K) - C_L G_L f_L(K)) / L, \\ K &= -y_{xx}/(1 + y_x^2)^{1/2}, \\ df_S(K)/dK &< 0, \quad df_L(K)/dK > 0, \\ f_S(0) &= f_L(0) = 1. \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、 $G_S f_S(K) [G_L f_L(K)]$ は、温度勾配に界面の曲率の効果を考慮したものであるが、 $C_S G_S f_S(K)$

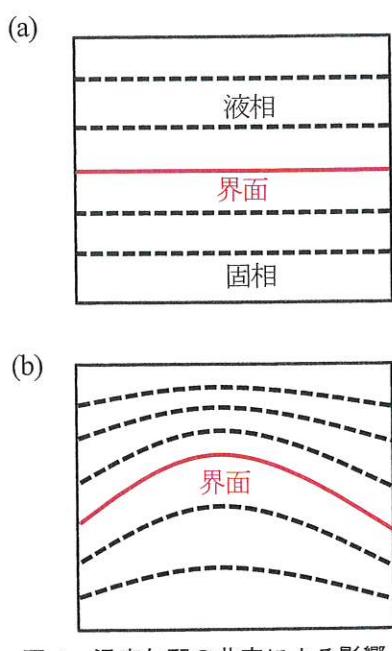


図4 温度勾配の曲率による影響

$[C_L G_L f_L(K)]$ と見ることにより、熱流束に界面の曲率の効果を考慮したものとして見ることもできる。以上により、定性的な考察による界面の発展方程式を導出した。次節において、この方程式(4)が前節で議論した偏微分方程式論の議論と調和していく様子を見ていく。

5. 実在の現象と偏微分方程式論の関係

まず、(4)式の右辺は

$$\begin{aligned} F(t, y, y_x, y_{xx}) \\ = (1 + y_x^2)^{1/2} (C_S G_S f_S(K) - C_L G_L f_L(K)) / L \end{aligned}$$

であるから、

$$F(t, y, 0, 0) = (C_S G_S - C_L G_L) / L = \text{定数}$$

となり、条件(iii)を満たすことが分かる。

次に、

$$\begin{aligned} \partial F / \partial y_{xx} &= (1 + y_x^2)^{1/2} (C_S G_S \partial f_S(K) / \partial y_{xx} \\ &\quad - C_L G_L \partial f_L(K) / \partial y_{xx}) / L \end{aligned}$$

であるが

$$\begin{aligned} \partial f_S(K) / \partial y_{xx} &= df_S(K) / dK \times \partial K / \partial y_{xx} > 0 \\ \partial f_L(K) / \partial y_{xx} &= df_L(K) / dK \times \partial K / \partial y_{xx} < 0 \end{aligned}$$

となり、温度勾配 G_S, G_L が正の時は条件(i)を、負の時は条件(ii)を満たすことが分かる。

ここで、温度勾配が正の時は、純金属は平らな界面で凝固して、負の時はデンドライトのような複雑な形態で凝固だったのである。一方で方程式(4)は、温度勾配 G_S, G_L が正の時は条件(i)(iii)を、負の時は条件(ii)(iii)を満たすのであるが、偏微分方程式の定性理論により、条件(i)(iii)を満たす時は、方程式の解が平らな形状になること、条件(ii)(iii)を満たす時は、方程式の解が複雑化することが、3節により示されているのである。すなわち、偏微分方程式の定性理論と実在の現象との間の調和をここに見ることができる。

ここで、偏微分方程式の議論も実在の現象に関する議論も定性的で抽象的であることに注意されたい。すなわち、どちらの議論も抽象的、すなわち本質を抽出した議論であり、例えば3節の偏微分方程式論においては、条件(i)(ii)(iii)しか要求しておらず、条件(i)(iii)(あるいは(ii)(iii))さえ満たせば、具体的にはどのような複雑な方程式であっても構わないことが主張されている。したがって、実在の現象を記述する方程式(4)を、より具体的に現象に合うように複雑化する事は可能であるが、結局界面が平らになるか複雑化するかという本質は、温度勾配への曲率の効果によって表されることが分かる。これは、より一般的に、界面の駆動力に対する曲率の効果として理解することができる。

6. まとめ

固液界面がなぜデンドライトのように複雑化するのか、あるいは平坦なままに凝固するのかという問題について、偏微分方程式の定性理論を利用してその本質を明らかにした。その本質は、界面の曲率の変化に伴い、凝固が促進する傾向にあるか、あるいは抑制される傾向にあるか、ということにある。

参考文献

- 1) Y. Ogasawara, K. Eda, and A. Kitada, Journal of the Physical Society of Japan, 2005 (74) 2439.
- 2) 中江秀雄「結晶成長と凝固」アグネ承風社, 1998.
- 3) W. Kurz and D. J. Fisher: Fundamentals of Solidification, Trans Tech Publications, Zurich, 1998.