

合金の一方方向凝固 (古典論)

by T.Koyama

1 分配係数⁽¹⁻³⁾

平衡分配係数は、

$$k_0 = \frac{c_S}{c_L}, \quad c_S = k_0 c_L$$

と定義される。凝固において基本的にベースとなる独立変数は液相の濃度 c_L である。状態図の局所平衡を仮定することにより、 c_L から c_S が決まる。つまり c_S は従属変数となり、特に k_0 が定数である場合、 c_S は上記の式から簡単に計算できる。

融点を T_m とし、液相線の温度 T_L と固相線の温度 T_S をそれぞれ、

$$T_L = T_m - \alpha_L c_L, \quad T_S = T_m - \alpha_S c_S$$

とすると、 k_0 は、

$$k_0 = \frac{c_S}{c_L} = \frac{(T_m - T_S) / \alpha_S}{(T_m - T_L) / \alpha_L}$$

と計算される。特に $T_L = T_S$ では、

$$k_0 = \frac{c_S}{c_L} = \frac{(T_m - T_S) / \alpha_S}{(T_m - T_L) / \alpha_L} = \frac{\alpha_L}{\alpha_S}$$

となる。係数の α_L, α_S が定数である場合、 k_0 も定数となる。つまり液相線と固相線が直線近似できる場合は多く、この場合、 k_0 は温度に依存せず定数となる。このことが k_0 を理論式において活用する最大の利点である。

2. 定常一方向凝固における液相内および固相内の濃度プロファイル

2-1 定常凝固における液相内濃度プロファイル⁽¹⁻³⁾

定常一方向凝固における液相内濃度プロファイル $c_L(x)$ の理論式を導出する。定式化に際して以下の条件を設定する。

- ・平衡状態図における液相線と固相線の関係は、共晶タイプを想定
- ・液相線と固相線はともに直線近似する
- ・一方向凝固（界面移動方向）は左から右
- ・固相内拡散を無視
- ・液相内拡散は考慮するが、対流は考慮しない
- ・座標原点は固液界面位置にとる。

D を液相内の溶質成分の拡散係数、 R を固液界面移動速度（左側が固体で、界面は右向き(正)方向へ移動すると設定）とすると、溶質の流束は、

$$J = \left(-D \frac{dc_L}{dx} \right) + (-Rc_L) = -D \frac{dc_L}{dx} - Rc_L$$

と表現され ($-Ddc_L/dx > 0$ および $-Rc_L < 0$ であるので、右辺第2項は拡散流速を打ち消すように作用する→液相濃度プロファイル形状の定常化)、拡散方程式は、

$$\frac{dc_L}{dt} = -\frac{dJ}{dx} = D \frac{d^2c_L}{dx^2} + R \frac{dc_L}{dx}$$

となる。定常状態では、

$$D \frac{d^2c_L}{dx^2} + R \frac{dc_L}{dx} = 0$$

が成立するので、これを境界条件

$$x \rightarrow \infty \text{にて、 } c_L = c_0$$

$$x = 0 \text{にて、 } c_L = \frac{c_0}{k_0}$$

にて解く。ここで c_0 は合金組成である。なお上記の2つめの条件は以下のように導かれる。定常状態では、固相濃度は c_0 まで到達している。したがって、分配係数の定義式より、固液界面での液相濃度は

$$c_S = k_0 c_L = c_0, \quad \therefore c_L = \frac{c_0}{k_0}$$

となる。

さて微分方程式 $D \frac{d^2c_L}{dx^2} + R \frac{dc_L}{dx} = 0$ を解こう。1階と2階の微分項があり、その和が0である。1階微分しても2階微分しても関数形が変わらない関数は指数関数である。そこで、

$$c_L(x) = A \exp(-Bx) + C$$

と置いて元の微分方程式に代入し、境界条件から係数を決定する。

$$D \frac{d^2c_L}{dx^2} + R \frac{dc_L}{dx} = 0$$

$$DAB^2 \exp(Bx) - RAB \exp(Bx) = 0$$

$$DB - R = 0, \quad \therefore B = \frac{R}{D}$$

$$c_L(x) = A \exp\left(-\frac{R}{D}x\right) + C$$

$$c_L(x \rightarrow \infty) = C = c_0, \quad \therefore C = c_0$$

$$c_L(0) = A + c_0 = \frac{c_0}{k_0}, \quad \therefore A = \frac{c_0}{k_0} - c_0 = c_0 \frac{1 - k_0}{k_0}$$

したがって、

$$c_L(x) = c_0 \frac{1 - k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{R}{D}x\right) + c_0 = c_0 \left\{ 1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{R}{D}x\right) \right\}$$

を得る。

2-2 初期非定常凝固部における固相内濃度プロファイル⁽¹⁻³⁾

ここでは、定常凝固に到達するまでの、初期非定常凝固における固相内濃度プロファイルの関数式 $c_S(x)$ を求める。定式化において、以下の条件を設定する。

- ・座標原点は凝固スタート位置にとる。
- ・ $c_S(x)$ も $c_L(x)$ と同様の指数関数で表現できると仮定
- ・定常凝固に到達した以降において、溶質の収支が満足されていなくてはならない。

さて、解いてみよう。 $c_S(x)$ を

$$c_S(x) = A \exp(-Bx) + C$$

と置く。境界条件は、

$$x = 0 \text{にて、 } c_S = k_0 c_L = k_0 c_0$$

$$x \rightarrow \infty \text{にて、 } c_S = c_0$$

であるので、まず、

$$c_S(x \rightarrow \infty) = C = c_0, \quad \therefore C = c_0$$

$$c_S(0) = A + C = k_0 c_0, \quad \therefore A = k_0 c_0 - c_0 = c_0(k_0 - 1) = -c_0(1 - k_0)$$

より、

$$c_S(x) = -c_0(1 - k_0) \exp(-Bx) + c_0$$

となる。次に溶質の収支条件から、

$$\int_0^\infty \{c_0 - c_S(x)\} dx = \int_0^\infty \{c_L(x) - c_0\} dx$$

が成立しなくてはならない。両辺の積分はそれぞれ、

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \{c_0 - c_S(x)\} dx \\ &= \int_0^\infty [c_0 - \{-c_0(1 - k_0) \exp(-Bx) + c_0\}] dx = c_0(1 - k_0) \int_0^\infty \exp(-Bx) dx \\ &= c_0(1 - k_0) \left[-\frac{1}{B} \exp(-Bx) \right]_0^\infty = c_0(1 - k_0) \left[0 - \left\{ -\frac{1}{B} \right\} \right] = \frac{c_0(1 - k_0)}{B} \end{aligned}$$

および

$$\begin{aligned}
& \int_0^{\infty} \{c_L(x) - c_0\} dx \\
&= \int_0^{\infty} \left[c_0 \left\{ 1 + \frac{1-k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{R}{D}x\right) \right\} - c_0 \right] dx = c_0 \frac{1-k_0}{k_0} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{R}{D}x\right) dx \\
&= c_0 \frac{1-k_0}{k_0} \left[-\frac{D}{R} \exp\left(-\frac{R}{D}x\right) \right]_0^{\infty} = c_0 \frac{1-k_0}{k_0} \left[0 - \left(-\frac{D}{R}\right) \right] = c_0 \frac{1-k_0}{k_0} \frac{D}{R}
\end{aligned}$$

と計算できるので、この両者を等しいとおいて、係数 B は、

$$\begin{aligned}
\frac{c_0(1-k_0)}{B} &= c_0 \frac{1-k_0}{k_0} \frac{D}{R} \\
\frac{1}{B} &= \frac{1}{k_0} \frac{D}{R}, \quad \therefore B = k_0 \frac{R}{D}
\end{aligned}$$

と決定される。したがって、最終的に $c_S(x)$ は、

$$\begin{aligned}
c_S(x) &= -c_0(1-k_0)\exp(-Bx) + c_0 = -c_0(1-k_0)\exp\left(-k_0 \frac{R}{D}x\right) + c_0 \\
&= c_0 \left\{ -(1-k_0)\exp\left(-k_0 \frac{R}{D}x\right) + 1 \right\} = c_0 \left\{ -(1-k_0)\exp\left(-k_0 \frac{R}{D}x\right) + 1 - k_0 + k_0 \right\} \\
&= c_0 \left[(1-k_0) \left\{ 1 - \exp\left(-k_0 \frac{R}{D}x\right) \right\} + k_0 \right]
\end{aligned}$$

にて与えられる。

2-3 最終非定常凝固部における固相内濃度プロファイル^(4,5)

凝固最終部における最終非定常凝固部の固相内濃度プロファイル $c_S(x)$ を求める。設定条件を、

- ・座標原点は最終凝固位置にとる。
- ・固液界面位置を x^* とする。
- ・原点における液相の濃度勾配は常に 0 と仮定

とする。液相内の溶質移動については、固定座標系を考え、通常の拡散方程式

$$\frac{dc_L}{dt} = D \frac{d^2c_L}{dx^2}$$

に従うとする。境界条件は、原点における液相の濃度プロファイル勾配=0 の条件

$$\left(\frac{dc_L}{dx} \right)_{x=0} = 0$$

と、固液界面における溶質の収支条件

$$-D \left(\frac{dc_L}{dx} \right)_{x=x^*} = R(c_L^* - c_S^*) = R(c_L^* - c_L^* k_0) = R(1 - k_0) c_L^*$$

の2つを考え、ここで x^* は固液界面位置、 c_L^* と c_S^* はそれぞれ位置 x^* における液相と固相の濃度である。

最終凝固部の液相の濃度プロファイルの関数形を右進行波

$$\frac{c_L(x)}{c_0} = 1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp \left[-\frac{R}{D}(x + x^*) \right]$$

と左進行波

$$\frac{c_L(x)}{c_0} = 1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp \left[-\frac{-R}{D}(x - x^*) \right]$$

との級数和として、

$$\begin{aligned} \frac{c_L(x)}{c_0} &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} C_n \left\{ \exp \left[-\frac{nR}{D}(x + nx^*) \right] + \exp \left[-\frac{n(-R)}{D}(x - nx^*) \right] \right\} \\ &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} C_n \left\{ \exp \left[-\frac{nR}{D}(nx^* + x) \right] + \exp \left[-\frac{nR}{D}(nx^* - x) \right] \right\} \\ &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} C_n \left\{ \exp \left[-\frac{nR}{D}(nx^* - x) \right] + \exp \left[-\frac{nR}{D}(nx^* + x) \right] \right\} \end{aligned}$$

と表現する。 n は整数である。 n の値の異なる個々の濃度進行波の固液界面位置 x^* を n 倍し、かつ界面移動速度 R を n 倍して足し合わせているので、各 n 値に対応した右進行波および左進行波の固液界面位置は全て一致する（固液界面位置から距離的に遠い濃度波ほど、界面位置へ向かって速度を上げて迫ってくると考えればよい）。また右進行波と進行波の級数和としているので、濃度波は左右対称となり、原点（最終凝固位置）における液相の濃度勾配が0となる条件は自動的に満足される。つまり $c_L(x)$ の位置微分

$$\frac{1}{c_0} \frac{dc_L}{dx} = \frac{R}{D} \sum_{n=1}^{\infty} C_n \left\{ n \exp \left[-\frac{nR}{D}(nx^* - x) \right] - n \exp \left[-\frac{nR}{D}(nx^* + x) \right] \right\}$$

に $x = 0$ （最終凝固位置）を代入すると、恒等的に

$$\frac{1}{c_0} \left(\frac{dc_L}{dx} \right)_{x=0} = \frac{R}{D} \sum_{n=1}^{\infty} C_n \left\{ n \exp \left(-\frac{n^2 R x^*}{D} \right) - n \exp \left(-\frac{n^2 R x^*}{D} \right) \right\} = 0$$

である。したがって、残る問題は、固液界面における溶質の収支条件を用いて、上記の級数展開係数 C_n を決定することである。以下 C_n の決定について説明する。

まず境界条件を少し書き直す。すなわち、固液界面位置 $x = x^* > 0$ のように正の座標位置にとり（したがって、液相の濃度勾配は正）、界面移動を座標軸の負の方向に取る。したがって、固液界面位置における境界条件は、

$$-D \left(\frac{dc_L}{dx} \right)_{x=x^*} = (-R)(1-k_0)c_L^*$$

$$\therefore \left(\frac{dc_L}{dx} \right)_{x=x^*} = \frac{R}{D}(1-k_0)c_L^*$$

となる（両辺とも正としている点が重要）。

さて、 C_n を求めよう。液相の濃度勾配は、 c_L を位置で微分して、

$$\frac{1}{c_0} \frac{dc_L}{dx} = \frac{R}{D} \sum_{n=1}^{\infty} C_n \left\{ n \exp \left[-\frac{nR}{D}(nx^* - x) \right] - n \exp \left[-\frac{nR}{D}(nx^* + x) \right] \right\}$$

と与えられ、 $x = x^*$ および固液界面位置における境界条件を代入して、

$$\frac{1}{c_0} \left(\frac{dc_L}{dx} \right)_{x=x^*} = \frac{R}{D} \sum_{n=1}^{\infty} C_n \left\{ n \exp \left[-\frac{nR}{D}(nx^* - x^*) \right] - n \exp \left[-\frac{nR}{D}(nx^* + x^*) \right] \right\} = \frac{R}{c_0 D} (1-k_0)c_L^*$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} C_n \left\{ n \exp \left[-\frac{n(n-1)R}{D}x^* \right] - n \exp \left[-\frac{n(n+1)R}{D}x^* \right] \right\} = q_0 \frac{c_L^*}{c_0}$$

を得る。ここで、

$$q_0 = 1 - k_0$$

と置いた。さらにこの右辺に、

$$\frac{c_L^*}{c_0} = \frac{c_L(x^*)}{c_0} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} C_n \left\{ \exp \left[-\frac{nR}{D}(nx^* - x^*) \right] + \exp \left[-\frac{nR}{D}(nx^* + x^*) \right] \right\}$$

$$= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} C_n \left\{ \exp \left[-\frac{n(n-1)R}{D}x^* \right] + \exp \left[-\frac{n(n+1)R}{D}x^* \right] \right\}$$

を代入して整理すると、

$$\sum_{n=1}^{\infty} C_n \left\{ n \exp \left[-\frac{n(n-1)R}{D}x^* \right] - n \exp \left[-\frac{n(n+1)R}{D}x^* \right] \right\} = q_0 \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} C_n \left\{ \exp \left[-\frac{n(n-1)R}{D}x^* \right] + \exp \left[-\frac{n(n+1)R}{D}x^* \right] \right\} \right]$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} C_n \left\{ n \exp \left[-\frac{n(n-1)R}{D}x^* \right] - n \exp \left[-\frac{n(n+1)R}{D}x^* \right] \right\} = q_0 + \sum_{n=1}^{\infty} q_0 C_n \left\{ \exp \left[-\frac{n(n-1)R}{D}x^* \right] + \exp \left[-\frac{n(n+1)R}{D}x^* \right] \right\}$$

となり、 $\exp \left[-\frac{n(n-1)R}{D}x^* \right]$ の係数部分をイコールとおいて、漸化式

$$nC_n - (n-1)C_{n-1} = q_0 C_n + q_0 C_{n-1}$$

$$(n - q_0)C_n = \{(n-1) + q_0\}C_{n-1}$$

$$\frac{C_n}{C_{n-1}} = \frac{(n-1) + q_0}{n - (1 - k_0)} = \frac{(n-1) + q_0}{(n-1) + k_0}$$

$$\therefore C_n = \frac{(n-1) + q_0}{(n-1) + k_0} C_{n-1}$$

を得る。以上から、 C_n は、

$$C_1 = \frac{1-k_0}{k_0} = \frac{q_0}{k_0}, \quad C_2 = \frac{(2-1)+q_0}{(2-1)+k_0} C_1 = \frac{q_0(1+q_0)}{k_0(1+k_0)}, \quad C_3 = \frac{(3-1)+q_0}{(3-1)+k_0} C_2 = \frac{q_0(1+q_0)(2+q_0)}{k_0(1+k_0)(2+k_0)},$$

$$\therefore C_n = \frac{\prod_{m=0}^{n-1} (m+q_0)}{\prod_{m=0}^{n-1} (m+k_0)}$$

と導かれる。したがって、 $c_L(x)$ は、

$$\frac{c_L(x)}{c_0} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\prod_{m=0}^{n-1} (m+q_0)}{\prod_{m=0}^{n-1} (m+k_0)} \left\{ \exp\left[-\frac{nR}{D}(nx^* - x)\right] + \exp\left[-\frac{nR}{D}(nx^* + x)\right] \right\}$$

と表現される。これを用いて、定義式 $c_S^* = k_0 c_L^*$ より、 c_S^* は、

$$\frac{c_S^*}{c_0} = \frac{k_0 c_L^*}{c_0} = k_0 + k_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\prod_{m=0}^{n-1} (m+q_0)}{\prod_{m=0}^{n-1} (m+k_0)} \left\{ \exp\left[-\frac{nR}{D}(nx^* - x^*)\right] + \exp\left[-\frac{nR}{D}(nx^* + x^*)\right] \right\}$$

$$= k_0 + k_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\prod_{m=0}^{n-1} (m+q_0)}{\prod_{m=0}^{n-1} (m+k_0)} \left\{ \exp\left[-\frac{n(n-1)R}{D}x^*\right] + \exp\left[-\frac{n(n+1)R}{D}x^*\right] \right\}$$

と記述できるので、あらためて、 $x^* \rightarrow x$ と置いて、

$$\frac{c_S^*(x)}{c_0} = k_0 + k_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\prod_{m=0}^{n-1} (m+q_0)}{\prod_{m=0}^{n-1} (m+k_0)} \left\{ \exp\left[-\frac{n(n-1)R}{D}x\right] + \exp\left[-\frac{n(n+1)R}{D}x\right] \right\}$$

が得られる。さらに指数部分を以下のように整理する。上式右辺を展開して、

$$\begin{aligned}
\frac{c_s^*(x)}{c_0} &= k_0 + k_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\prod_{m=0}^{n-1} (m+q_0)}{\prod_{m=0}^{n-1} (m+k_0)} \left\{ \exp\left[-\frac{n(n-1)R}{D}x\right] + \exp\left[-\frac{n(n+1)R}{D}x\right] \right\} \\
&= k_0 + k_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\prod_{m=0}^{n-1} (m+q_0)}{\prod_{m=0}^{n-1} (m+k_0)} \exp\left[-\frac{n(n-1)R}{D}x\right] + k_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\prod_{m=0}^{n-1} (m+q_0)}{\prod_{m=0}^{n-1} (m+k_0)} \exp\left[-\frac{n(n+1)R}{D}x\right]
\end{aligned}$$

とし、右辺第2項について、 $n = n'+1$ とおいて書き直すと、

$$\begin{aligned}
k_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\prod_{m=0}^{n-1} (m+q_0)}{\prod_{m=0}^{n-1} (m+k_0)} \exp\left[-\frac{n(n-1)R}{D}x\right] &= k_0 \sum_{n'=0}^{\infty} \frac{\prod_{m=0}^{n'+1-1} (m+q_0)}{\prod_{m=0}^{n'+1-1} (m+k_0)} \exp\left[-\frac{(n'+1)(n'+1-1)R}{D}x\right] \\
&= k_0 \sum_{n'=0}^{\infty} \frac{\prod_{m=0}^{n'} (m+q_0)}{\prod_{m=0}^{n'} (m+k_0)} \exp\left[-\frac{n'(n'+1)R}{D}x\right] = k_0 \frac{q_0}{k_0} + k_0 \sum_{n'=1}^{\infty} \frac{\prod_{m=0}^{n'} (m+q_0)}{\prod_{m=0}^{n'} (m+k_0)} \exp\left[-\frac{n'(n'+1)R}{D}x\right] \\
&= q_0 + k_0 \sum_{n'=1}^{\infty} \frac{\prod_{m=0}^{n'} (m+q_0)}{\prod_{m=0}^{n'-1} (m+k_0)} \exp\left[-\frac{n'(n'+1)R}{D}x\right]
\end{aligned}$$

となる。ここで、あらためて $n' \rightarrow n$ と置きなおし、元の式に戻して、

$$\begin{aligned}
\frac{c_s^*(x)}{c_0} &= k_0 + q_0 + k_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(n+q_0)}{(n+k_0)} \frac{\prod_{m=0}^{n-1} (m+q_0)}{\prod_{m=0}^{n-1} (m+k_0)} \exp\left[-\frac{n(n+1)R}{D}x\right] + k_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\prod_{m=0}^{n-1} (m+q_0)}{\prod_{m=0}^{n-1} (m+k_0)} \exp\left[-\frac{n(n+1)R}{D}x\right] \\
&= 1 + k_0 \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{(n+q_0)}{(n+k_0)} + 1 \right\} \frac{\prod_{m=0}^{n-1} (m+q_0)}{\prod_{m=0}^{n-1} (m+k_0)} \exp\left[-\frac{n(n+1)R}{D}x\right] \\
&= 1 + k_0 \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \frac{1}{(n+k_0)} \frac{\prod_{m=0}^{n-1} (m+q_0)}{\prod_{m=0}^{n-1} (m+k_0)} \exp\left[-\frac{n(n+1)R}{D}x\right] \\
&= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \frac{k_0 \prod_{m=0}^{n-1} (m+1-k_0)}{\prod_{m=0}^n (m+k_0)} \exp\left[-\frac{n(n+1)R}{D}x\right] \\
&= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \frac{k_0 \prod_{m=1}^n (m-k_0)}{k_0 \prod_{m=1}^n (m+k_0)} \exp\left[-\frac{n(n+1)R}{D}x\right] = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \frac{\prod_{m=1}^n (m-k_0)}{\prod_{m=1}^n (m+k_0)} \exp\left[-\frac{n(n+1)R}{D}x\right]
\end{aligned}$$

が得られる。具体的にこれを展開すると、最終的に

$$\begin{aligned}
\frac{c_s^*(x)}{c_0} &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \frac{\prod_{m=1}^n (m-k_0)}{\prod_{m=1}^n (m+k_0)} \exp\left[-\frac{n(n+1)R}{D}x\right] \\
&= 1 + (2+1) \frac{\prod_{m=1}^1 (m-k_0)}{\prod_{m=1}^1 (m+k_0)} \exp\left[-\frac{1(1+1)R}{D}x\right] + (4+1) \frac{\prod_{m=1}^2 (m-k_0)}{\prod_{m=1}^2 (m+k_0)} \exp\left[-\frac{2(2+1)R}{D}x\right] + \dots \\
&\quad + (2n+1) \frac{\prod_{m=1}^n (m-k_0)}{\prod_{m=1}^n (m+k_0)} \exp\left[-\frac{n(n+1)R}{D}x\right] + \dots \\
&= 1 + 3 \frac{(1-k_0)}{(1+k_0)} \exp\left(-\frac{2R}{D}x\right) + 5 \frac{(1-k_0)(2-k_0)}{(1+k_0)(2+k_0)} \exp\left(-\frac{6R}{D}x\right) + \dots \\
&\quad \dots + (2n+1) \frac{(1-k_0)(2-k_0)\dots(n-k_0)}{(1+k_0)(2+k_0)\dots(n+k_0)} \exp\left[-\frac{n(n+1)R}{D}x\right] + \dots
\end{aligned}$$

となる。

3. 液相完全混合モデル (Scheil モデル) ⁽¹⁻³⁾

液相の完全混合モデル (Scheil モデル) の計算式を求めよう。液相内が完全混合である場合、固相率を g とすると、溶質の収支条件は、

$$c_S dg + d\{c_L(1-g)\} = 0$$

であり、これを变形して、微分方程式

$$c_S dg = -d\{c_L(1-g)\}$$

$$c_S dg = -(1-g)dc_L + c_L dg$$

$$\therefore \frac{dc_L}{dg} = \frac{c_L - c_S}{1-g}$$

が得られる。分配係数の定義から $c_S = k_0 c_L$ であるので、これを代入して微分方程式を解くと、

$$\frac{dc_L}{dg} = \frac{c_L - c_S}{1-g} = \frac{c_L - k_0 c_L}{1-g} = \frac{c_L(1-k_0)}{1-g}$$

$$\int \frac{1}{c_L} dc_L = (1-k_0) \int \frac{1}{1-g} dg$$

$$\ln c_L = (k_0 - 1) \ln(1-g) + A = \ln(1-g)^{(k_0-1)} + A$$

$$\therefore c_L = e^A (1-g)^{(k_0-1)} = B(1-g)^{(k_0-1)}$$

となる（積分定数を A とし、 $B = e^A$ と置いた）。 $g=0$ で $c_L = c_0$ であるので、 $c_L = B(1-0)^{(k_0-1)} = B = c_0$ 、 $\therefore B = c_0$ となり、

$$c_L = c_0 (1-g)^{(k_0-1)}$$

$$c_S = k_0 c_L = k_0 c_0 (1-g)^{(k_0-1)}$$

を得る（この式は通常、Scheil の式と呼ばれる）。

4. 液相部分混合モデル（実効分配係数と平衡分配係数との関係式）^(6,7)

完全混合における計算式（Scheil の式）が得られたので、これを用いて部分混合における計算式を以下のように求める。座標原点を固液界面にとり、原点から液相側 δ の範囲は拡散のみで、それ以上では完全混合とする（部分混合の定義）。完全混合部の液相の濃度を c_L' とする。通常 δ は非常に小さい場合が多い。したがって、この状態は、形式的に、完全混合における一方向凝固で、 c_L' の均一液相から濃度 c_S の固相が凝固する場合に等しい。つまり、分配係数をあらためて、

$$k_e \equiv \frac{c_S}{c_L}$$

と定義しなおすことによって、この凝固過程は、

$$c_S = k_e c_0 (1-g)^{(k_e-1)}$$

を用いて計算できることになる。この時の分配係数 k_e が実効分配係数である。

さて主目的である、平衡分配係数 k_0 から実効分配係数 k_e を見積もる式を導出しよう。基本的に定常凝固を仮定し、境界条件を以下のように設定する（部分混合の設定と同じで、* は界面における

値であることを意味している)。

$$\begin{aligned} x=0 \text{にて、} c_L &= c_L^*, \quad c_S = c_S^*, \quad k_0 = c_S^*/c_L^* \\ x=\delta \text{にて、} c_L &= c_L', \quad k_e = c_S^*/c_L' \end{aligned}$$

液相中の拡散方程式を、定常状態を仮定して、

$$D \frac{d^2 c_L}{dx^2} + R \frac{dc_L}{dx} = 0$$

とおく。 R は固液界面の移動速度、 D は液相内における溶質の拡散係数である。この一般解は、

$$c_L(x) = A \exp\left(-\frac{R}{D}x\right) + C \quad \text{であり、これを微分して、}$$

$$\frac{dc_L}{dx} = -A \frac{R}{D} \exp\left(-\frac{R}{D}x\right)$$

を得る。定常状態での固液界面($x=0$)における溶質収支条件は、

$$-D \left(\frac{dc_L}{dx} \right)_{x=0} = R(c_L^* - c_S^*)$$

であるので、これより係数 A は、

$$-D \left(\frac{dc_L}{dx} \right)_{x=0} = DA \frac{R}{D} \exp(0) = R(c_L^* - c_S^*), \quad \therefore A = c_L^* - c_S^*$$

と決定される。次に境界条件[$x=\delta$ にて $c_L=c_L'$]を用いると、定数 C は、

$$\begin{aligned} c_L(\delta) &= A \exp\left(-\frac{R\delta}{D}\right) + C = (c_L^* - c_S^*) \exp\left(-\frac{R\delta}{D}\right) + C = c_L' \\ \therefore C &= c_L' - (c_L^* - c_S^*) \exp\left(-\frac{R\delta}{D}\right) \end{aligned}$$

と決まる。同時に境界条件[$x=0$ にて $c_L=c_L^*$, $c_S=c_S^*$]から、

$$c_L(0) = A + C = (c_L^* - c_S^*) + C = c_L^*, \quad \therefore C = c_S^*$$

でもあるので、関係式

$$\begin{aligned} C &= c_S^* = c_L' - (c_L^* - c_S^*) \exp\left(-\frac{R\delta}{D}\right) \\ (c_L^* - c_S^*) \exp\left(-\frac{R\delta}{D}\right) &= c_L' - c_S^* \\ \therefore c_L^* - c_S^* &= (c_L' - c_S^*) \exp\left(\frac{R\delta}{D}\right) \end{aligned}$$

が成立する。以上から、 $c_L(x)$ は、

$$c_L(x) = (c_L^* - c_S^*) \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) + c_S^*$$

$$c_L(x) - c_S^* = (c_L' - c_S^*) \exp\left(\frac{R\delta}{D}\right) \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right)$$

$$\therefore \frac{c_L(x) - c_S^*}{c_L' - c_S^*} = \exp\left(\frac{R\delta}{D} - \frac{Rx}{D}\right)$$

となる。

ここで、平衡分配係数と実効分配係数の関係式を求めてみよう。 $x=0$ とし、 $c_L(0) = c_L^*$ を用いると、関係式

$$\frac{c_L(0) - c_S^*}{c_L' - c_S^*} = \exp\left(\frac{R\delta}{D}\right), \quad \therefore \frac{c_L^* - c_S^*}{c_L' - c_S^*} = \exp\left(\frac{R\delta}{D}\right)$$

が得られる。さらに平衡分配係数と実効分配係数の定義式 $k_0 = c_S^*/c_L^*$ と $k_e = c_S^*/c_L'$ を用いて、

$$\frac{c_L^* - c_S^*}{c_L' - c_S^*} = \exp\left(\frac{R\delta}{D}\right), \quad \frac{\frac{c_L^*}{c_S^*} - 1}{\frac{c_L'}{c_S^*} - 1} = \exp\left(\frac{R\delta}{D}\right), \quad \frac{\frac{1}{k_0} - 1}{\frac{1}{k_e} - 1} = \exp\left(\frac{R\delta}{D}\right),$$

$$\frac{1}{k_e} - 1 = \frac{\frac{1}{k_0} - 1}{\exp\left(\frac{R\delta}{D}\right)} = \left(\frac{1}{k_0} - 1\right) \exp\left(-\frac{R\delta}{D}\right), \quad \frac{1}{k_e} = 1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{R\delta}{D}\right) = \frac{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(-\frac{R\delta}{D}\right)}{k_0}$$

$$\therefore k_e = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(-\frac{R\delta}{D}\right)}$$

と書き直すことにより、平衡分配係数 k_0 から実効分配係数 k_e を導く関係式が得られる。これより、 $R\delta/D \rightarrow 0$ の極限で $k_e = k_0$ 、および $R\delta/D \rightarrow \infty$ の極限にて $k_e = 1$ であることがわかる。つまり、液相内が完全混合に近づく（攪拌等によって δ を非常に小さくする、もしくは固液界面移動速度 R が非常にゆっくりで液相内が拡散にて十分に均一になる）ほど、実効分配係数 k_e は平衡分配係数 k_0 に近づき固相の高純化が促進されるが、逆に液相内の混合が不完全になる（ δ が比較的大きな厚みを持つ、もしくは R が速く液相内が拡散にて均一になれない場合）ほど、実効分配係数 k_e は 1 に近づいて固相の高純化は全く進まなくなる。

5. 帯熔融法 (Zone Melting 法) ^(1-3, 8)

5-1 Zone Melting 法の理論式の導出

棒状試料の全長を L 、また熔融部分の幅を l とし、溶液中は部分混合と仮定する。溶液中の溶質量 S は、溶液濃度を c_L とし $S = lc_L$ にて表現される。溶液部 l に出入する溶質の収支から、

$$dS = c_0 dx - c_S dx = c_0 dx - k_e c_L dx = \left(c_0 - k_e \frac{S}{l} \right) dx$$

$$\frac{dS}{dx} = c_0 - k_e \frac{S}{l}, \quad \therefore \frac{dS}{dx} + \frac{k_e}{l} S = c_0$$

となる。 c_0 は合金組成、 k_e は実効分配係数である。計算は1次元計算とし、棒状試料の長手方向の位置座標を x とした。この微分方程式は変数分離型であるので、積分して、

$$\frac{dS}{dx} + \frac{k_e}{l} S = c_0, \quad \int \frac{1}{c_0 - \frac{k_e}{l} S} dS = \int dx, \quad l \int \frac{1}{lc_0 - k_e S} dS = \int dx,$$

$$-\frac{l}{k_e} \ln(lc_0 - k_e S) = x + A, \quad \ln(lc_0 - k_e S) = -\frac{k_e}{l} x - A \frac{k_e}{l},$$

$$lc_0 - k_e S = B \exp\left(-\frac{k_e}{l} x\right), \quad \therefore S = -\frac{l}{k_e} B \exp\left(-\frac{k_e}{l} x\right) + \frac{lc_0}{k_e}$$

と解くことができる。初期条件として S_0 を $S_0 \equiv lc_0$ と定義して、係数 B が

$$S_0 = -\frac{l}{k_e} B + \frac{lc_0}{k_e} = lc_0, \quad -B + c_0 = k_e c_0$$

$$\therefore B = c_0 - k_e c_0 = c_0(1 - k_e)$$

と求まり、

$$S = -\frac{l}{k_e} c_0(1 - k_e) \exp\left(-\frac{k_e}{l} x\right) + \frac{lc_0}{k_e} = c_0 l \frac{k_e - 1}{k_e} \exp\left(-\frac{k_e}{l} x\right) + \frac{c_0 l}{k_e}$$

を得る。さらに、関係式 $S = lc_L$ と、分配係数の定義式 $c_S = k_e c_L = k_e \frac{S}{l} = \frac{k_e}{l} S$ を用いると、

$$c_S(x) = \frac{k_e}{l} S = \frac{k_e}{l} \left\{ c_0 l \frac{k_e - 1}{k_e} \exp\left(-\frac{k_e}{l} x\right) + \frac{c_0 l}{k_e} \right\} = c_0 (k_e - 1) \exp\left(-\frac{k_e}{l} x\right) + c_0 \quad (1)$$

$$\therefore \frac{c_S(x)}{c_0} = 1 - (1 - k_e) \exp\left(-\frac{k_e}{l} x\right)$$

となる。この式が Zone Melting 1 回目の固相の濃度プロファイルを与える式である。なおここで、 x の変域は、 $0 < x < (L-l)$ であり、最終凝固部の $(L-l) < x < L$ は、通常の一方向凝固として扱することができる。

次に n 回 Zone Melting を繰り返したときの固相の濃度プロファイルを $c_S^{(n)}(x)$ としよう。 n 回目に位置 $x \sim (x+l)$ もしくは $x \sim L$ にある液相内の溶質量 $S^{(n)}$ は、

$$S^{(n)} = \int_0^{x+l} c_S^{(n-1)}(x) dx - \int_0^x c_S^{(n)}(x) dx, \quad 0 < x < (L-l)$$

$$S^{(n)} = \int_0^L c_S^{(n-1)}(x) dx - \int_0^x c_S^{(n)}(x) dx, \quad (L-l) < x < L$$

であるので、 $c_S^{(n)}(x)$ は、

$$\begin{aligned} c_S^{(n)}(x) &= k_e \frac{S^{(n)}}{l} = \frac{k_e}{l} \left\{ \int_0^{x+l} c_S^{(n-1)}(x) dx - \int_0^x c_S^{(n)}(x) dx \right\}, \quad 0 < x < (L-l) \\ c_S^{(n)}(x) &= k_e \frac{S^{(n)}}{L-x} = \frac{k_e}{L-x} \left\{ \int_0^L c_S^{(n-1)}(x) dx - \int_0^x c_S^{(n)}(x) dx \right\}, \quad (L-l) < x < L \end{aligned} \quad (2)$$

にて与えられる。この式(2)が実際に Zone Melting を数値計算する際の基礎式となる。

なお最終的に濃度プロファイルが変化しなくなる極限では、 $c_S^{(n)}(x) = c_S^{(n-1)}(x)$ が成立するので、

$$\begin{aligned} c_S^{(n)}(x) &= \frac{k_e}{l} \left\{ \int_0^{x+l} c_S^{(n-1)}(x) dx - \int_0^x c_S^{(n)}(x) dx \right\} \\ &= \frac{k_e}{l} \left\{ \int_0^{x+l} c_S^{(n)}(x) dx - \int_0^x c_S^{(n)}(x) dx \right\} = \frac{k_e}{l} \int_x^{x+l} c_S^{(n)}(x) dx \end{aligned}$$

であり、この式は、関数 $c_S^{(n)}(x)$ の積分が元の関数 $c_S^{(n)}(x)$ に比例することを意味しているので、 $c_S^{(n)}(x)$ は指数関数でなくてはならない。したがって、

$$c_S^{(n)}(x) = A \exp(Bx)$$

とおき、上式に代入すると、 k_e に関する関係式

$$\begin{aligned} c_S^{(n)}(x) &= \frac{k_e}{l} \int_x^{x+l} c_S^{(n)}(x) dx \\ A \exp(Bx) &= \frac{k_e}{l} \int_x^{x+l} A \exp(Bx) dx \\ \exp(Bx) &= \frac{k_e}{lB} [\exp(Bx)]_x^{x+l} = \frac{k_e}{lB} [\exp\{B(x+l)\} - \exp(Bx)] = \frac{k_e}{lB} \{\exp(Bl) - 1\} \exp(Bx) \\ 1 &= \frac{k_e}{lB} \{\exp(Bl) - 1\}, \quad \therefore k_e = \frac{Bl}{e^{Bl} - 1} \end{aligned} \quad (3)$$

が得られる。また係数 A については以下のように決定することができる。 A はプロセス条件に依存しない定数であるので、特に $l=L$ である特殊な場合を想定することによって、変数 L を用いた A の関係式を求めることができる。 $l=L$ の場合、液相の濃度 $c_L^{(n)}(x)$ は位置 x に依存せず恒等的に $c_L^{(n)}(x) = c_0$ である。これより $c_S^{(n)}(0)$ は毎回、平均組成 c_0 から凝固する固相の濃度に一致するので、

$$c_S^{(n)}(0) = c_0 k_e$$

が成立する。この時、 k_e に関する関係式から $k_e = Bl / (e^{Bl} - 1)$ であり、さらに $c_S^{(n)}(x) = A \exp(Bx)$ より $c_S^{(n)}(0) = A$ であるので、

$$c_S^{(n)}(0) = A = c_0 k_e = c_0 \frac{Bl}{e^{Bl} - 1}, \quad \therefore A = c_0 \frac{Bl}{e^{Bl} - 1} \quad (4)$$

となって、変数 L を用いた、 A に関する関係式が得られる。

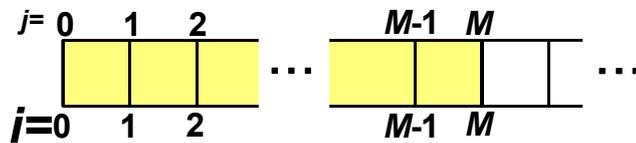
5-2 Zone Melting の数値計算法(Hamming 法)

実際の Zone Melting 法に関する数値計算について説明する。計算手法は Hamming 法⁽⁸⁾に基づき、基本式は式(2)である。まず計算における各種条件を以下のように設定する。

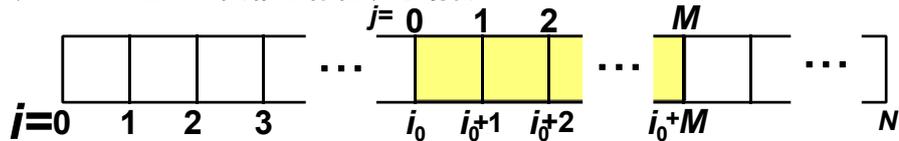
- ・ 試料全体長さを L 、溶液部分（以下ゾーンと記す）の長さを l
- ・ ゾーンは左から右へと動く。
- ・ 1 次元解析とし、座標軸 x は固定し、試料の左端を原点にとる。
- ・ 試料全体 L を N 分割する。分割ブロック境界に番号 $(0,1,2,\dots,N)$ を割り付ける。0 と N は試料の両端に対応する。
- ・ ゾーン領域 l は、 $M = \frac{l}{L/N} = \frac{l}{L} N$ 個に分割される。
- ・ ゾーンの左端位置の番号を i_0 とする。
- ・ Zone Melting の回数を n とする。
- ・ Zone Melting n 回目の、分割ブロック境界位置における濃度場配列を $c_S^{(n)}[i]$, $i = 0,1,2,\dots,N$ とする。

ゾーン内のブロック境界位置の局所番号を $j = 0 \sim M$ とする。したがって、試料全体から見た番号は $i_0 + j$ となる。特に $i_0 = N - M$ の時にゾーン右の固相は消失する。したがって、計算を、以下の図に示す 3 種類、すなわち、 $i_0 = 0$ の場合、 $i_0 = 1 \sim (N - M)$ の場合、および $i_0 = (N - M) \sim N$ の場合に分ける。

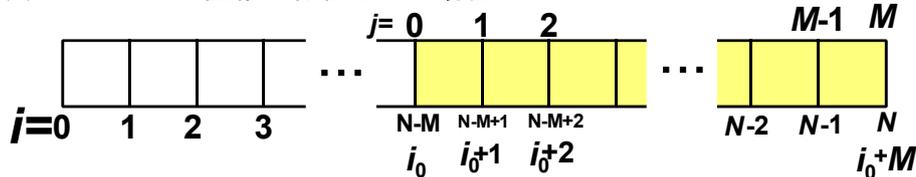
(1) Zoneの左に固相が存在しない場合



(2) Zoneの左右に固相が存在する場合



(3) Zoneの右に固相が存在しない場合



式(2)の数値計算式は具体的に以下のように定式化される。まず数値積分に台形公式を用いると、例えば、

$$\int_0^x c_S^{(n)}(x) dx = \frac{h}{2} \{c_S^{(n)}(0) + 2c_S^{(n)}(1) + 2c_S^{(n)}(2) + \dots + 2c_S^{(n)}(i_0 - 1) + c_S^{(n)}(i_0)\}$$

$$= \frac{c_S^{(n)}(0) + c_S^{(n)}(i_0)}{2} + \sum_{i=1}^{i_0-1} c_S^{(n)}(i)$$

となる。なお距離は1ブロック距離(L/N)で規格化されている(したがって $h=1$)。上図の3つの場合分けに対応して、式(2)の数値計算式は、以下のように表現される。

(1) $i_0 = 0$

この場合は単純で、初期ゾーンからの凝固であるので、

$$c_S^{(n)}(0) = \frac{k_e}{l} \int_0^l c_S^{(n-1)}(x) dx = \frac{k_e}{M} \left\{ \frac{c_S^{(n-1)}(0) + c_S^{(n-1)}(M)}{2} + \sum_{i=1}^{M-1} c_S^{(n-1)}(i) \right\}$$

となる。

(2) $i_0 = 1 \sim (N-M)$

$c_S^{(n)}(i_0)$ は、

$$\begin{aligned} c_S^{(n)}(x) &= \frac{k_e}{l} \left\{ \int_0^{x+l} c_S^{(n-1)}(x) dx - \int_0^x c_S^{(n-1)}(x) dx \right\} \\ c_S^{(n)}(i_0) &= \frac{k_e}{M} \left[\left[\frac{c_S^{(n-1)}(0) + c_S^{(n-1)}(i_0 + M)}{2} + \sum_{i=1}^{i_0+M-1} c_S^{(n-1)}(i) \right] - \left[\frac{c_S^{(n-1)}(0) + c_S^{(n-1)}(i_0)}{2} + \sum_{i=1}^{i_0-1} c_S^{(n-1)}(i) \right] \right] \\ c_S^{(n)}(i_0) &= \frac{k_e}{M} \left\{ \frac{c_S^{(n-1)}(0)}{2} + \frac{c_S^{(n-1)}(i_0 + M)}{2} + \sum_{i=1}^{i_0+M-1} c_S^{(n-1)}(i) - \frac{c_S^{(n-1)}(0)}{2} - \frac{c_S^{(n-1)}(i_0)}{2} - \sum_{i=1}^{i_0-1} c_S^{(n-1)}(i) \right\} \\ c_S^{(n)}(i_0) \left(1 + \frac{k_e}{2M} \right) &= \frac{k_e}{M} \left\{ \frac{c_S^{(n-1)}(0)}{2} + \frac{c_S^{(n-1)}(i_0 + M)}{2} + \sum_{i=1}^{i_0+M-1} c_S^{(n-1)}(i) - \frac{c_S^{(n-1)}(0)}{2} - \sum_{i=1}^{i_0-1} c_S^{(n-1)}(i) \right\} \\ c_S^{(n)}(i_0) &= \frac{\frac{k_e}{M} \left\{ \frac{c_S^{(n-1)}(0)}{2} + \frac{c_S^{(n-1)}(i_0 + M)}{2} + \sum_{i=1}^{i_0+M-1} c_S^{(n-1)}(i) - \frac{c_S^{(n-1)}(0)}{2} - \sum_{i=1}^{i_0-1} c_S^{(n-1)}(i) \right\}}{1 + \frac{k_e}{2M}} \\ \therefore c_S^{(n)}(i_0) &= \frac{k_e \left\{ c_S^{(n-1)}(0) + c_S^{(n-1)}(i_0 + M) - c_S^{(n-1)}(0) + 2 \sum_{i=1}^{i_0+M-1} c_S^{(n-1)}(i) - 2 \sum_{i=1}^{i_0-1} c_S^{(n-1)}(i) \right\}}{2M + k_e} \end{aligned}$$

にて計算される。

(3) $i_0 = (N-M) \sim N$

平均組成を c_0 とすると、全体の濃度の積分値は、

$$\int_0^L c_S^{(n-1)}(x) dx = Nc_0$$

となる。 $(L-x) \rightarrow (N-i_0)$ と変換して、 $c_S^{(n)}(i_0)$ は、

$$\begin{aligned}
c_S^{(n)}(x) &= \frac{k_e}{L-x} \left\{ \int_0^L c_S^{(n-1)}(x) dx - \int_0^x c_S^{(n)}(x) dx \right\} \\
c_S^{(n)}(i_0) &= \frac{k_e}{N-i_0} \left\{ Nc_0 - \left[\frac{c_S^{(n)}(0) + c_S^{(n)}(i_0)}{2} + \sum_{i=1}^{i_0-1} c_S^{(n)}(i) \right] \right\} \\
c_S^{(n)}(i_0) &= \frac{k_e}{N-i_0} \left\{ Nc_0 - \frac{c_S^{(n)}(0)}{2} - \frac{c_S^{(n)}(i_0)}{2} - \sum_{i=1}^{i_0-1} c_S^{(n)}(i) \right\} \\
c_S^{(n)}(i_0) \left(1 + \frac{k_e}{2(N-i_0)} \right) &= \frac{k_e}{N-i_0} \left\{ Nc_0 - \frac{c_S^{(n)}(0)}{2} - \sum_{i=1}^{i_0-1} c_S^{(n)}(i) \right\} \\
c_S^{(n)}(i_0) &= \frac{\frac{k_e}{N-i_0} \left\{ Nc_0 - \frac{c_S^{(n)}(0)}{2} - \sum_{i=1}^{i_0-1} c_S^{(n)}(i) \right\}}{1 + \frac{k_e}{2(N-i_0)}} \\
\therefore c_S^{(n)}(i_0) &= \frac{k_e \left\{ 2Nc_0 - c_S^{(n)}(0) - 2 \sum_{i=1}^{i_0-1} c_S^{(n)}(i) \right\}}{2(N-i_0) + k_e}
\end{aligned}$$

となる。

なお初期条件は、均一な濃度場を仮定して、 $c_S^{(0)}(x) = c_0$ とする。計算の始めに設定するパラメータは、 N, M, k_e, c_0 である（ただし M は N と L/l より計算し、濃度については c_0 で規格化された濃度場を採用しているため、実際の計算では c_0 は必要ではない）。和の部分の計算に関しては、計算プログラムにおいて、累積和 $S_S^{(n)}$ の配列も定義しておくが良い。つまり $c_S^{(n-1)}(i)$ については、

$$\begin{aligned}
c_S^{(n-1)}[i], \quad i = 0, 1, 2, \dots, N \\
S_S^{(n-1)}[i_1] = \sum_{j=0}^{i_1} c_S^{(n-1)}[j], \quad i_1 = 0, 1, 2, \dots, N
\end{aligned}$$

となり、 $c_S^{(n)}(i)$ については、

$$\begin{aligned}
c_S^{(n)}[i], \quad i = 0, 1, 2, \dots, i_0 - 1 \\
S_S^{(n)}[i_1] = \sum_{j=0}^{i_1} c_S^{(n)}[j], \quad i_1 = 0, 1, 2, \dots, i_0 - 1
\end{aligned}$$

となる。また上記において、和を番号 0 からの和と定義したので、先の式を以下のように書き直しておく。すなわち、

$$(1) \quad i_0 = 0$$

$$\begin{aligned}
c_S^{(n)}(0) &= \frac{k_e}{M} \left\{ \frac{c_S^{(n-1)}(0) + c_S^{(n-1)}(M)}{2} + \sum_{i=1}^{M-1} c_S^{(n-1)}(i) \right\} \\
&= \frac{k_e}{2M} \left\{ c_S^{(n-1)}(0) + c_S^{(n-1)}(M) - 2c_S^{(n-1)}(0) + 2 \sum_{i=0}^{M-1} c_S^{(n-1)}(i) \right\} \\
&= \frac{k_e}{2M} \left\{ c_S^{(n-1)}(M) - c_S^{(n-1)}(0) + 2 \sum_{i=0}^{M-1} c_S^{(n-1)}(i) \right\}
\end{aligned}$$

(2) $i_0 = 1 \sim (N - M)$

$$\begin{aligned}
c_S^{(n)}(i_0) &= \frac{k_e \left\{ c_S^{(n-1)}(0) + c_S^{(n-1)}(i_0 + M) - c_S^{(n)}(0) + 2 \sum_{i=1}^{i_0+M-1} c_S^{(n-1)}(i) - 2 \sum_{i=1}^{i_0-1} c_S^{(n)}(i) \right\}}{2M + k_e} \\
&= \frac{k_e \left\{ c_S^{(n-1)}(0) + c_S^{(n-1)}(i_0 + M) - c_S^{(n)}(0) - 2c_S^{(n-1)}(0) + 2c_S^{(n)}(0) + 2 \sum_{i=0}^{i_0+M-1} c_S^{(n-1)}(i) - 2 \sum_{i=0}^{i_0-1} c_S^{(n)}(i) \right\}}{2M + k_e} \\
&= \frac{k_e}{2M + k_e} \left\{ c_S^{(n)}(0) - c_S^{(n-1)}(0) + c_S^{(n-1)}(i_0 + M) + 2 \sum_{i=0}^{i_0+M-1} c_S^{(n-1)}(i) - 2 \sum_{i=0}^{i_0-1} c_S^{(n)}(i) \right\}
\end{aligned}$$

および

(3) $i_0 = (N - M) \sim N$

$$\begin{aligned}
c_S^{(n)}(i_0) &= \frac{k_e \left\{ 2Nc_0 - c_S^{(n)}(0) - 2 \sum_{i=1}^{i_0-1} c_S^{(n)}(i) \right\}}{2(N - i_0) + k_e} = \frac{k_e \left\{ 2Nc_0 - c_S^{(n)}(0) + 2c_S^{(n)}(0) - 2 \sum_{i=0}^{i_0-1} c_S^{(n)}(i) \right\}}{2(N - i_0) + k_e} \\
&= \frac{k_e}{2(N - i_0) + k_e} \left\{ 2Nc_0 + c_S^{(n)}(0) - 2 \sum_{i=0}^{i_0-1} c_S^{(n)}(i) \right\}
\end{aligned}$$

である。これら3つの式が実際の計算プログラムにおいて使用される。

特に最後の式で、 $i_0 = N$ を代入すると、

$$\begin{aligned}
c_S^{(n)}(N) &= \frac{k_e}{2(N - N) + k_e} \left\{ 2Nc_0 + c_S^{(n)}(0) - 2 \sum_{i=0}^{N-1} c_S^{(n)}(i) \right\} = 2Nc_0 + c_S^{(n)}(0) - 2 \sum_{i=0}^{N-1} c_S^{(n)}(i) \\
2Nc_0 &= c_S^{(n)}(N) - c_S^{(n)}(0) + 2 \sum_{i=0}^{N-1} c_S^{(n)}(i) \\
&= c_S^{(n)}(N) - c_S^{(n)}(0) + 2c_S^{(n)}(0) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} c_S^{(n)}(i) = c_S^{(n)}(N) + c_S^{(n)}(0) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} c_S^{(n)}(i) \\
\therefore Nc_0 &= \frac{c_S^{(n)}(0) + c_S^{(n)}(N)}{2} + \sum_{i=1}^{N-1} c_S^{(n)}(i)
\end{aligned}$$

となって、試料全体の積分に関する台形公式が成立していることがわかる。

参考文献

- (1) (社)日本金属学会編, 金属物性基礎講座 第17巻「結晶成長」 第6章, (1975), 269-291.
- (2) 中江秀雄, 「結晶成長と凝固」 第8章, アグネ承風社, (1998), 95-110.
- (3) Bruce Chalmers 著; 岡本平, 鈴木章 共訳, 「金属の凝固」, 丸善, (1971), 119-138.
- (4) W.Kurz and D.J.Fisher, "Fundamentals of Solidification", Trans Tech Publications, (1998), 117-122, 275-300.
- (5) V.G.Smith, W.A.Tiller, and J.W.Rutter, Canadian J. Phys., 33(1955), 723-745.
- (6) J.A.Burton and W.P.Slichter, "Transister Technology", Chapter 5, 1(1958), 71-106.
- (7) J.A.Burton, R.C.Prim, and W.P.Slichter, J. Chem. Phys., 21(1953), 1987-1991.
- (8) W.G.Pfann, "Zone Melting", John Wily & Sons, (1958), 23-45, 209-230.