

論 文

UDC 621.746.01 : 620.184.4

デンドライト間凝固に伴う溶質濃度分布の推算*

渡 辺 一 雄**

Estimation of Solute Concentration Distribution Accompanied by
Interdendritic Solidification

Kazuo WATANABE

Synopsis:

A peculiar break point in the cooling curves was experimentally observed. This point may be resulted from the rapid progress of solidification caused by the supercooling of interdendritic liquid.

For studying the mechanism mentioned above mathematical models for estimating the distribution of the solute concentration in the interdendritic liquid have been developed. The models are described for three cases where the liquid-solid interface is plain, cylindrical surface, and spherical one, respectively. Two models for the second and the third cases, which represent the state of the liquid surrounded with the dendrite arms, show that the difference between the liquid concentrations at the liquid-solid interface and those at the midpoint of adjacent dendrites increase when the solid fraction increases at the constant ratio. And it may be understood that the concentration difference results in the supercooling. While for the first model the difference of the concentrations decreases.

Furthermore, by the use of the third model the measured temperatures where the break point occurs can be explained.

1. 緒 言

凝固過程の研究には凝固組織の観察と並行して、直接凝固過程を調べることが必要であり、放射性元素または FeS の添加による固液界面の進行状況の測定、ダンプ法あるいは Pb 注入による固液界面の形状の観察などの方法が採られている。また、凝固冷却曲線は上記の方法ほど直接的ではないが、凝固過程を時々刻々表わすものとして重要な値であり、適切な解析により、凝固研究の各方面に活用しうるものであろう。

従来、冷却曲線は固液界面の進行を調べる方法として、しばしば使用されてきた。また、一方、冷却曲線から凝固進行速度、冷却速度、温度勾配を求め、これらを凝固組織に関連するパラメータとして使用することが行われている。

この報告は、冷却曲線の特徴的な形に注目し、冷却曲線の測定値とデンドライト間の溶質濃度分布モデルとにより、凝固終了点付近の凝固の機構について検討を試み

たものである。

種々の炭素濃度の鋼について、種々の冷却速度にて凝固冷却曲線の測定を行い、6 章の Fig. 7 にて B で示すように、冷却曲線後半にて、しばしば、温度平衡部を観察した。この現象は巨視的な伝熱計算では説明できないものであり、伝熱以外の機構を取り入れて考える必要がある。そこで、この温度平衡部は、デンドライト間液相の固液界面と液相中心部とにおける溶質濃度差により組成的過冷が生じ、急速な凝固をひき起こすことによるものであると推定した。そして、デンドライト間液相の溶質濃度分布の数式モデルにより、濃度差が最大過冷度に対応した値になる点を計算し、冷却曲線において温度平衡部の現われる温度の測定値と比較して、この現象の機構を確かめることにした。

デンドライト間の溶質再配分を表わすモデルについては、PFANN¹⁾ などが使用した古典的なモデルをデンドライト間にも適用することができる。また、固相内の拡散を考慮した BRODY, FLEMINGS²⁾ らのモデルがあるが、

* 昭和 51 年 12 月本会鉄鋼基礎共同研究会凝固部会にて発表 昭和52年 2 月15日受付 (Received Feb. 15, 1977)

** 大同特殊鋼(株)中央研究所 (Central Research Laboratory, Daido Steel Co., Ltd., 2-30 Daido-cho Minami-ku Nagoya 457)

いづれも液相内の溶質濃度を均一と考えている。液相中の濃度分布に関しては、BROWN, ADAMS, Jr.³⁾ が板状の析出固相間の溶質濃度分布を表わすモデルとデンドライト発生時における円柱状の析出固相の周辺の液相の溶質濃度分布を表わすモデルにより、Al-Cu 合金についてデンドライト間液相の過冷度とデンドライト間隔の関係を調べた研究がある。さらに、ROHATGI, ADAMS Jr.⁴⁾ は KCl, NaCl などの水溶液の凝固についても同様な検討を行つている。また、高橋ら⁵⁾ および梅田ら⁶⁾ はデンドライトを板状とした場合について数値計算により液相内の溶質濃度分布を求めている。

筆者は、まず、デンドライトを板状として、液相内の溶質濃度分布モデルを積分プロファイル法⁷⁾ により作成し、このモデルにより、デンドライト間の組成的過冷が生じるかを検討した。しかし、固相率が一定速度で増加する場合、凝固の進行について固液界面と液相中心部との溶質濃度差は減少し、組成的過冷の生じる条件にはならず、前記の現象について説明できなかつた。そこで、デンドライト間凝固がかなり進行した場合は、デンドライト間の液相はデンドライト主軸や高次の軸に囲まれており、液相の部分の円柱あるいは球とみなした方がより現実に近いと考え、固液界面を円柱面あるいは球面としたモデルを作成し検討した。これらのモデルにより、固相率が一定の速度で増加する場合、凝固の進行に伴い、固液界面と液相中心部との溶質濃度差は増加し、温度平衡部が現われ得ることが説明できた。

2. 平面モデル

2.1 一般解

まず、デンドライト間凝固の固液界面を平面とした1次元モデルについて述べる。このモデルではデンドライト間の組成的過冷を説明することはできないが、本モデル作成法の基礎となるので詳述する。

デンドライト主軸の成長過程を模型的に、Fig. 1 に示すように考える。Fig. 2 は、デンドライト主軸中心からデンドライト間液相中心部までを表わしたものである。数式の取扱いの便宜上、液相中心部を座標の原点とした。したがって、凝固が進行するにつれて、固液界面は δ_0 から 0 へ向かつて進むことになる。

液相中の溶質濃度拡散方程式

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

は積分プロファイル法により

$$\frac{d}{dt} \int_0^{\delta} C dx - C|_{x=\delta} \frac{d\delta}{dt}$$

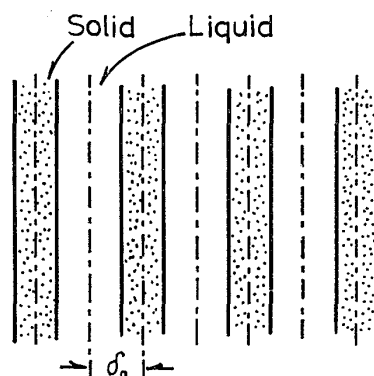


Fig. 1. Platelike model of dendrite morphology.

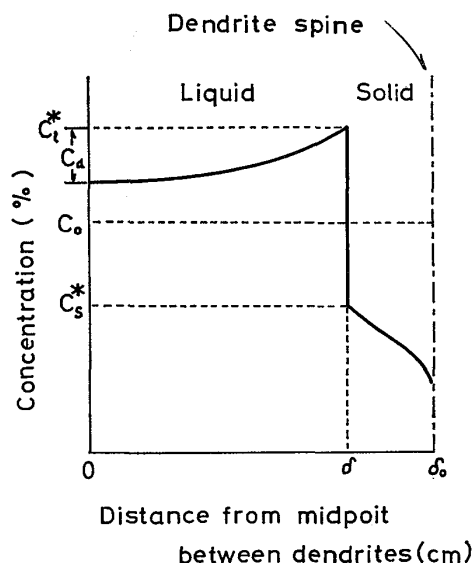


Fig. 2. Distribution of solute concentration in one element of dendrite model.

$$= D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=\delta} - \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} \right) \quad (2)$$

となる。

境界条件は次のようである。まず、 $x=0$ について対称であるので

$$\partial C / \partial x|_{x=0} = 0 \quad (3)$$

となる。次に、固液界面の進行に従つて、固液界面の液相が固相に変化するとき、平衡する液相溶質濃度と固相溶質濃度との差に対応する溶質がすべて液相内に排出されるものとする、 $x=\delta$ における境界条件は、

$$\begin{aligned} D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=\delta} &= -(C_l^* - C_s^*) \frac{d\delta}{dt} \\ &= -(1 - k_0) C_l^* \frac{d\delta}{dt} \end{aligned} \quad (4)$$

となる。 C_l^* , C_s^* , δ は t のみの関数である。また、(2) 式で $C|_{x=\delta} = C_l^*$ である。

(2) 式と (3), (4) 式の境界条件から、結局、次の

(5)式が得られる.

$$\frac{d}{dt} \int_0^{\delta} C dx = k_0 C_l^* \frac{d\delta}{dt} \quad \dots\dots\dots (5)$$

(5)式を解くにあたり, 溶質濃度分布を

$$C(x, t) = a_2 x^2 + a_1 x + a_0 \quad \dots\dots\dots (6)$$

とする. 係数 a_2 , a_1 , a_0 は t のみの関数である. a_2 , a_1 , a_0 は次のように C_l^* , δ によつて表わされる. 境界条件(3)式より

$$a_1 = 0 \quad \dots\dots\dots (7)$$

となる. $\partial C / \partial x|_{x=\delta} = 2a_2\delta$ と境界条件(4)式より,

$$a_2 = -\frac{1-k_0}{2D} C_l^* \frac{1}{\delta} \frac{d\delta}{dt} \quad \dots\dots\dots (8)$$

となる. また, $a_2\delta^2 + a_0 = C|_{x=\delta} = C_l^*$ と(8)式より,

$$a_0 = C_l^* + \frac{1-k_0}{2D} C_l^* \delta \frac{d\delta}{dt} \quad \dots\dots\dots (9)$$

となる.

次に, (5)式の左辺の積分は

$$\begin{aligned} \int_0^{\delta} C dx &= \frac{a_2}{3} \delta^3 + a_0 \delta \\ &= C_l^* \delta + \frac{1-k_0}{3D} C_l^* \delta^2 \frac{d\delta}{dt} \quad \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

となり, (5)式の左辺は

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_0^{\delta} C dx &= \frac{dC_l^*}{dt} \delta + C_l^* \frac{d\delta}{dt} \\ &+ \frac{2(1-k_0)}{3D} C_l^* \delta \left(\frac{d\delta}{dt} \right)^2 + \frac{1-k_0}{3D} \frac{dC_l^*}{dt} \delta^2 \frac{d\delta}{dt} \\ &+ \frac{1-k_0}{3D} C_l^* \delta^2 \frac{d^2\delta}{dt^2} \quad \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

となる.

結局, (11)式により, (5)式を C_l^* に関する微分方程式として表わすと,

$$F_1 \frac{dC_l^*}{dt} + F_2 C_l^* = 0 \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$\left. \begin{aligned} F_1 &= \delta + \frac{1-k_0}{3D} \delta^2 \frac{d\delta}{dt} \\ F_2 &= (1-k_0) \frac{d\delta}{dt} \\ &+ \frac{1-k_0}{3D} \left\{ 2\delta \left(\frac{d\delta}{dt} \right)^2 + \delta^2 \frac{d^2\delta}{dt^2} \right\} \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (12')$$

となる. (12)式の解は

$$C_l^* = A e^{-\int (F_1/F_2) dt} \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$A = C_l^*|_{t=0} e^{\int (F_2/F_1) dt}|_{t=0} \quad \dots\dots\dots (13')$$

である. すなわち, 固液界面の位置 δ が時間の関数として与えられれば, C_l^* が具体的に求められる.

次に, 液相内の溶質濃度分布は, (6), (7), (8), (9)式より

$$C = C_l^* \left\{ 1 + \frac{1-k_0}{2D} \delta \frac{d\delta}{dt} (1-\xi^2) \right\} \quad \dots\dots\dots (14)$$

である. ここで, $\xi = x/\delta$ である.

また, 固液界面の位置 $\xi=1$ における液相溶質濃度とデンドライト間液相中心部 $\xi=0$ における溶質濃度との差は,

$$C_d = C|_{\xi=1} - C|_{\xi=0} = -\frac{1-k_0}{2D} C_l^* \delta \frac{d\delta}{dt} \quad \dots\dots\dots (15)$$

である.

2.2 固液界面が一定の速度で進行する場合

固液界面の時間的变化は, 次の(16)式で表わされる.

$$\delta = \delta_0 - Rt, \quad R > 0 \quad \dots\dots\dots (16)$$

ここで, $R = \dot{\delta}_0/t_1$ である.

この場合, (12')式は

$$\left. \begin{aligned} F_1 &= \delta_0 \{ -KP\tau^2 - (1-2KP)\tau + (1-KP) \} \\ F_2 &= R \{ -KP\tau - (3K-2KP) \} \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (17)$$

となる. ここで, $\tau = t/t_1$, $K = (1-k_0)/3$, $P = R\delta_0/D$ である. P はペクレー数である.

(17)式により, (13), (13')式を計算すると

$$\begin{aligned} C_l^* &= C_l^*|_{t=0} \left[\frac{1}{1-KP} \{ (1-KP) \right. \\ &\quad \left. - (1-2KP)\tau - KP\tau^2 \} \right]^{-1} \\ &\times \left\{ \frac{1}{1-KP} \frac{(1-KP) + KP\tau}{1-\tau} \right\}^{-(1-3K)} \quad \dots\dots\dots (18) \end{aligned}$$

となる. (計算過程については Appendix 1 参照)

次に, $KP \ll 1$ の場合, (たとえば, $\delta_0 = 0.05 \text{ cm}$, $t_1 = 600 \text{ sec}$, $D = 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $k_0 = 0.353$ の場合, $KP = 0.9 \times 10^{-2}$), (17)式の F_1 の τ^2 の項は他項に比べて小であるので, τ^2 の項を省略して(13)式を計算すると,

$$C_l^* = C_l^*|_{t=0} e^{-2KP\tau(1-\tau) - 3K} \quad \dots\dots\dots (19)$$

となる. (計算過程については Appendix 2 参照.)

さらに, (18)式あるいは(19)式において, $KP \ll 1$ として,

$$C_l^* = C_l^*|_{t=0} (1-\tau)^{-(1-k_0)} \quad \dots\dots\dots (20)$$

となる. この場合, τ は固相率と同じであるから, (20)式は古典的な式¹⁾と一致する.

$KP \ll 1$ の条件下の(20)式では $C_l^*|_{t=0}$ は C_0 に等しいとしているが, $KP \ll 1$ の条件下にない(18), (19)式では, $C_l^*|_{t=0}$ は C_0 と異なる. そのため, ここで, $C_l^*|_{t=0}$ と C_0 の関係を導く.

あらためて, 凝固進行に伴う溶質濃度分布の形を考えると, Fig. 3 a), b), c) の3つの場合が考えられる. Fig. 3 a) は凝固初期であり, 固液界面で排出された溶質が液相中心部まで拡散されていない状態である. すなわち, 濃度分布が δ からある点までは x の関数で表わされ, その点より0までは一定値 C_0 で表わされる状態である.

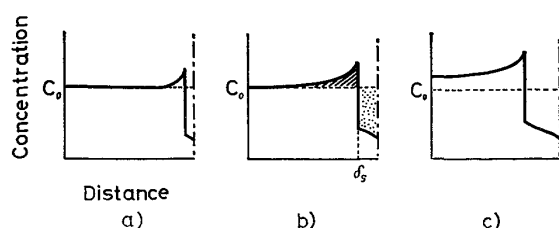


Fig. 3. Change of solute distribution.
a) initial stage, b) stage when rejected solute just extends over liquid and c) stage after b).

Fig. 3 b) は、固液界面で排出された溶質が液相中心部まで拡散され、液相中心部の濃度が C_0 に等しい場合、すなわち、溶質濃度分布が (6) 式にて、 $a_0 = C_0$ とした式で表わされる場合である。Fig. 3 c) は、さらに、固液界面が進行し、溶質濃度分布が (6) 式 ($a_0 > C_0$) で表わされる場合である。この場合、液相中心部の濃度は C_0 より大きい。

したがって、Fig. 3 b) の状態になった時点をと $\tau = 0$ とすれば、(18), (19) 式は Fig. 3 b), c) の状態を表わすことになる。

さて、Fig. 3 b) の時点をと $\tau = 0$ ($t = 0$) と考えて、(18), (19) 式における初期条件 $C_l^*|_{t=0}$ を求める。 $\tau = 0$ の時点での固液界面の位置 δ は δ_s であるとする。(14) 式にて、 δ は (16) 式で表わされるとし、 $\xi = 0$, $\delta = \delta_s$ とすれば、 $C = C_0$ であるので、

$$C_l^*|_{t=0} = C_0 / \{1 - (3/2)KP\beta\} \quad \dots\dots\dots (21)$$

となる。ここで、 $\beta = \delta_s / \delta_0$ である。

次に、 β を求める。Fig. 3 b) の斜線の部分の面積と点でうずめた部分の面積が等しいとして、

$$\frac{(1/2)KP\beta^3}{1 - (3/2)KP\beta} = \frac{3K}{k_0P\beta} \left\{ 1 - e^{-k_0P(1-\beta)} \right\} \quad \dots\dots\dots (22)$$

が得られる。(計算過程については Appendix 3 参照)

(22) 式によつて β が求められる。たとえば、 $k_0 = 0.353$ で $P = 0.1$ の場合は $\beta = 0.984$, $P = 1.0$ の場合は $\beta = 0.866$ である。

Fig. 4 に、Fe-C 系を考え、 $C_0 = 0.55\%$, $k_0 = 0.353$ の場合について (18), (19), (20) 式と差分計算による値を示した。(18), (19) 式および差分計算値は、 $P = 0.1$ と $P = 1.0$ の場合について示した。(18), (19) 式では K , P の値によつて $\tau = 0$ の場合の固液界面の位置 δ_s が異なるため、横軸は τ でなく固相率とした。

$P = 0.1$ の程度では、(18) 式と (19) 式はほとんど一致するので、一般に、今まで述べてきた $KP \ll 1$ という条件は $P \approx 0.1$ と考えてよい。

$P = 0.1$ では、(18) 式または (19) 式は数値計算とよく一致する。しかし、 $P = 1$ では、(18) 式あるいは (19)

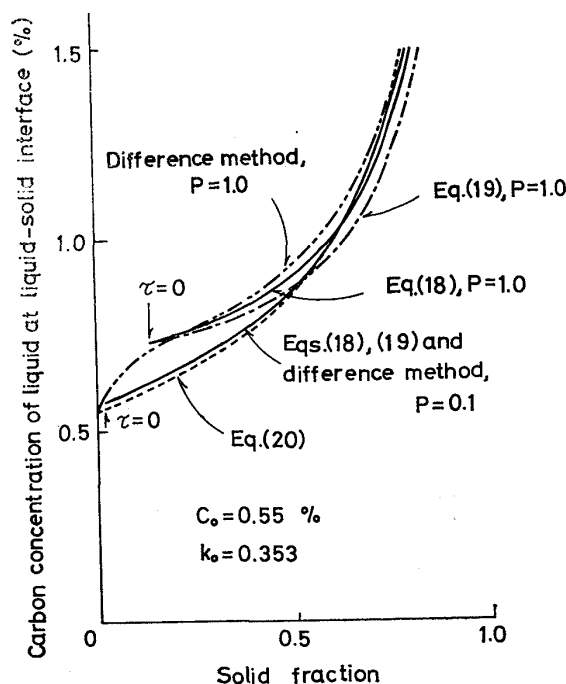


Fig. 4. Changes in the carbon concentration in liquid at liquid-solid interface determined by use of platelike dendrite models when solid fraction increases at constant ratio.

式と数値計算とは一致しない。この理由は、式の誘導にて、溶質濃度分布を (6) 式に示すように 2 次式と仮定したこと、 $C_l^*|_{t=0}$ の値を決めるのに近似的な関係式、(22) 式を使用したことである。

また、固液界面 $x = \delta$ における液相溶質濃度とデンドライト間液相中心部 $x = 0$ における溶質濃度との差 C_d は、 $KP \ll 1$ の場合、(15), (16), (20) 式より、

$$C_d = (3/2) C_0 KP (1 - \tau)^{k_0} \quad \dots\dots\dots (23)$$

である。(23) 式について具体的には、6 章にて他のモデルと共に検討する。

3. 円柱面モデル

3.1 一般解

デンドライト間凝固がある程度進行すると、デンドライトは Fig. 5 に示すような形となり、固液界面を平面として取扱うより、円柱面として取扱った方がより忠実なモデルが得られると考えられる。このため、凝固がかなり進んだ場合のモデルとして円柱面モデルについて述べる。

円柱座標の z 軸方向をデンドライト主軸方向にとり、 r 方向にのみ溶質濃度分布があるとする、拡散方程式は、

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = D \left\{ \frac{\partial^2 C(r, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \right\} \quad \dots\dots\dots (24)$$

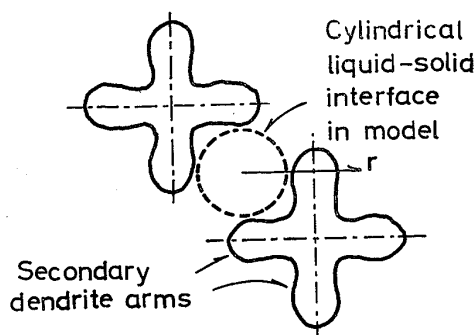


Fig. 5. Schematic diagram of model with cylindrical liquid-solid interface.

で表わせる。(24)式は、境界条件

$$\partial C / \partial r|_{r=0} = 0 \quad \dots\dots\dots (25)$$

を考慮し、

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \int_0^\delta C dr - C|_{r=\delta} \frac{d\delta}{dt} \\ &= D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=\delta} + \int_0^\delta \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} dr \quad \dots\dots\dots (26) \end{aligned}$$

となる。

溶質濃度分布を 2.1 の場合と同様、 r の 2 次式とし、境界条件(25)式を考慮すると、

$$C(r, t) = a_2 r^2 + a_0 \quad \dots\dots\dots (27)$$

と書ける。

(26)式の右辺の積分は(27)式から

$$\int_0^\delta \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} dr = 2a_2 \delta \quad \dots\dots\dots (28)$$

となる。また、 $\partial C / \partial r|_{r=\delta} = 2a_2 \delta$ であるので、(26)式の右辺は $2D(\partial C / \partial r)|_{r=\delta}$ となる。さらに、境界条件

$$D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=\delta} = -(1-k_0) C_l^* \frac{d\delta}{dt} \quad \dots\dots\dots (29)$$

より、(26)式は

$$\frac{d}{dt} \int_0^\delta C dr = -(1-2k_0) C_l^* \frac{d\delta}{dt} \quad \dots\dots\dots (30)$$

となる。2.1 と同様に C_l^* に関する微分方程式を導くと、

$$F_1 \frac{dC_l^*}{dt} + F_2 C_l^* = 0 \quad \dots\dots\dots (31)$$

$$\left. \begin{aligned} F_1 &= \delta + \frac{1-k_0}{3D} \delta^2 \frac{d\delta}{dt} \\ F_2 &= 2(1-k_0) \frac{d\delta}{dt} \\ &+ \frac{1-k_0}{3D} \left\{ 2\delta \left(\frac{d\delta}{dt} \right)^2 + \delta^2 \frac{d^2\delta}{dt^2} \right\} \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (31')$$

となる。

3.2 固液界面が一定の速度で進行する場合

固液界面の進行を(16)式で表わすと、(31)、(31')式

の解は(18)式と同様にして、

$$\begin{aligned} C_l^* &= \frac{C_0}{1-(3/2)KP} \left[\frac{1}{1-KP} \{ (1-KP) \right. \\ &\quad \left. - (1-2KP)\tau - KP\tau^2 \} \right]^{-1} \\ &\times \left\{ \frac{1}{1-KP} \frac{(1-KP)+KP\tau}{1-\tau} \right\}^{-(1-6K)} \quad \dots\dots\dots (32) \end{aligned}$$

となる。 $KP \ll 1$ の場合は、(19)式の計算と同様にして、

$$C_l^* = \frac{C_0}{1-(3/2)KP} e^{-2KP\tau(1-\tau)-6K} \quad \dots\dots\dots (33)$$

である。2.2 に述べたと同様、(32)、(33)式は $\delta = \delta_s$ になる時点を $\tau = 0$ とした。(32)、(33)式とも、(18)、(19)式に比べて最後の指数項の $3K$ が $6K$ となっており、 τ の小さいうちは、 C_l^* はそれほど変化せず、 τ が大きくなるにつれて C_l^* は急激に増大することを示している。

3.3 固相率が一定速度で変化する場合

円柱面凝固の場合、3.2 で述べたように、固液界面が一定の速度で進行する場合は、固相率の変化は一定でなく、凝固終了点に近づくに従って固相率の変化は小さくなる。ここでは、固相率が一定の速度で変化する場合について考える。この場合、固液界面の進行は、

$$\delta = \delta_0(1-\tau)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (34)$$

で表わされる。

固液界面の進行速度は変化し、 R は一定値ではないが、 R を平均速度 δ_0/t_1 として、ペクレー数 $P = R\delta_0/D$ を定義すれば、(34)、(31')式により、

$$\frac{F_2}{F_1} = -\frac{1}{t_1} 3K(1-\tau)^{-1} \left\{ \frac{1-(1/12)P}{1-(1/2)KP} \right\} \quad \dots\dots\dots (35)$$

となる。(1/12) $P \ll 1$ 、(1/2) $KP \ll 1$ の場合、(35)式の $\{ \}$ 内はほぼ 1 である。たとえば、 $k_0 = 0.353$ 、 $P = 1$ の場合、(35)式の $\{ \}$ 内は 1.03 となる。それゆえ、

$$e^{-\int (F_2/F_1) dt} = (1-\tau)^{-3K}$$

となり、 C_l^* は(20)式で表わされる。

また、(15)、(34)、(20)式より、

$$C_d = (3/4) C_0 KP(1-\tau)^{-(1-k_0)} \quad \dots\dots\dots (36)$$

である。

4. 球面モデル

4.1 一般解

デンドライト組織が等軸晶である場合、または、デンドライト主軸と 2 次アームに囲まれた部分が凝固する場合には、液相を球と考える、すなわち、固液界面を球面と考える方が、円柱面と考えるより妥当であろう。

この場合、拡散方程式は

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad \dots\dots\dots (37)$$

であり, (37)式は, 3.1 と同様に, (28)式と(25), (29)式の境界条件により,

$$\frac{d}{dt} \int_0^\delta C dr = -(2-3k_0) C_l^* \frac{d\delta}{dt} \quad \dots\dots\dots (38)$$

となる.

C_l^* に関する微分方程式は

$$F_1 \frac{dC_l^*}{dt} + F_2 C_l^* = 0 \quad \dots\dots\dots (39)$$

$$\left. \begin{aligned} F_1 &= \delta + \frac{1-k_0}{3D} \delta^2 \frac{d\delta}{dt} \\ F_2 &= 3(1-k_0) \frac{d\delta}{dt} \\ &+ \frac{1-k_0}{3D} \left\{ 2\delta \left(\frac{d\delta}{dt} \right)^2 + \delta^2 \frac{d^2\delta}{dt^2} \right\} \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (39')$$

となる.

4.2 固相率が一定の速度で変化する場合

この場合, 固液界面の進行は

$$\delta = \delta_0 (1-\tau)^{1/3} \quad \dots\dots\dots (40)$$

で表わせられる. (40), (39')式より

$$\frac{F_2}{F_1} = -\frac{1}{t_1} 3K(1-\tau)^{-1} \times \left\{ \frac{1}{1-(1/3)KP(1-\tau)^{-1/3}} \right\} \quad \dots\dots\dots (41)$$

となる. ただし, P は平均速度 $R = \delta_0/t_1$ によって定義される. $(1/3)KP(1-\tau)^{-1/3} \ll 1$ の場合, (41)式の $\{ \}$ 内はほぼ 1 となる. たとえば, $P=0.1$, $\tau=0.99$, $k_0=0.353$ の場合, (41)式の $\{ \}$ 内は 1.03 である.

結局, 上記の条件では, C_l^* は(20)式で表わされる.

また, (15), (40), (20)式より,

$$C_d = (1/2) C_0 KP(1-\tau)^{-(1-k_0+1/3)} \quad \dots\dots\dots (42)$$

である.

5. 各モデルの比較

固相率が一定の速度で変化する場合, 平面モデル, 円柱面モデル, 球面モデル, いずれのモデルでも, $P \approx 0.1$ の条件下で, C_l^* は(20)式で表わされ, 古典的な式と一致する. しかし, 固液界面の液相溶質濃度 C_l^* とデンドライト間液相中心部の溶質濃度との差 C_d は, (23), (36), (42)式にて示されるよう, 各モデルにてそれぞれ異なった式となる. (23), (36), (42)式を, $C_0=0.55\%$, $k_0=0.353$, $P=0.1$ の場合について Fig. 6 に示す.

なお, 平面モデルについての差分計算値は, この場合 ($P=0.1$), (23)式とよく一致する. しかし, $P=1.0$ の場合は, (23)式は差分計算値より, $\tau=0$ で約 50% 大

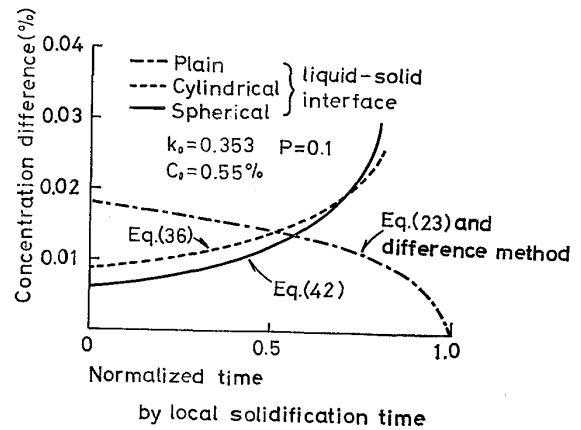


Fig. 6. Changes in the difference between liquid concentrations at solid-liquid interface and those at midpoint of two adjacent dendrites.

きめの値であり, τ が大きくなるにつれて両者は一致する.

平面モデルでは, 時間が経過するに従って C_d は減少するが, 円柱面モデル, 球面モデルでは, 時間の経過に従い C_d は増大する. 結局, 円柱面モデル, 球面モデルでは, デンドライト間液相が組成的過冷を起こし得ることを示している.

6. 凝固終了点についての検討

溶鋼の凝固時の冷却曲線の測定を行つた. Fig. 7 に 1 例を示す. 緒言で述べたように, Fig. 7 中に B で示すよう, 冷却曲線の終りの方に温度平衡部が現われている. 以下, 液相中心部が最大過冷度に達する温度を, 球面モデルを使用して計算し, 実験にて得られた温度平衡部の現われる温度と比較検討する.

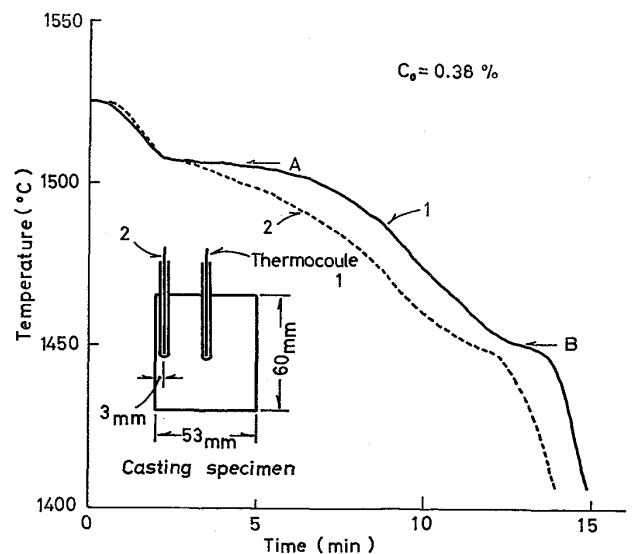


Fig. 7. An example of cooling curve.

実験鑄片は直径 53 mm, 高さ約 60 mm である. マグネシヤるつぼに入れた試料をエレマ炉で溶解し, その後, 電圧を適当な値に低下させ, 種々の冷却速度にて凝固させた. 温度測定には, 4 mm 径の透明石英管中に挿入した Pt-13Rh 熱電対を使用した. 熱電対挿入位置は Fig. 7 に示すようである. まず, 液相線にて温度平衡部 (Fig. 7 の A) が現われる. C_0 が小さいほど, この温度平衡部の経続時間は長くなる. このことは伝熱計算によつて確かめられた⁸⁾.

次に, 温度が降下し, ある温度で再び温度平衡部 (Fig. 7 の B) が現われる. この温度平衡部は固相線より高い温度にも低い温度にも現われ, 冷却速度が速いほど低い温度において現われる. また, Fig. 7 に示すほど明確に現われない場合もあり, 逆に, 温度が一旦上昇する場合もある. この現象は巨視的な伝熱計算では説明のつかないものである.

そこで, この現象は, デンドライト間の液相中心部が過冷状態となり, 最大過冷度を過ぎる状態になったとき, デンドライト間で急速に凝固が進行し, これに伴う発熱現象であると考えた.

いま, デンドライト間凝固を球面モデルに従うものとし, 固相率が一定の速度で変化する場合を考える. (42) 式を書きかえると,

$$C_d = C_0 \frac{1-k_0}{6D} \frac{\delta_0^2}{t_1} (1-\tau)^{-(1-k_0+1/3)} \dots\dots\dots (43)$$

となる.

次に, 実験値と比較するために, (43) 式を C_d と冷却速度との関係に書き変える.

まず, 凝固の進行は (20) 式に従うとし, (20) 式を温度 θ と τ の関係に書き変えると, $\theta = m C_l^* + \theta_0$, $m < 0$ より,

$$1-\tau = \left(\frac{m C_0}{\theta - \theta_0} \right)^{1/(1-k_0)} \dots\dots\dots (44)$$

となる. (44) 式を t にて微分し, 冷却速度 ($-d\theta/dt$) を求めると,

$$\begin{aligned} \frac{d\tau}{dt} &= \frac{1}{t_1} \\ &= -\frac{1}{1-k_0} (m C_0)^{1/(1-k_0)} (\theta - \theta_0)^{-(2-k_0)/(1-k_0)} \\ &\quad \times \left(-\frac{d\theta}{dt} \right) \dots\dots\dots (45) \end{aligned}$$

である. (45), (44) 式を (43) 式に代入すると,

$$-m C_d = \frac{\delta_0^2}{6D} \left(\frac{m C_0}{\theta - \theta_0} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{1}{1-k_0} \left(-\frac{d\theta}{dt} \right) \dots\dots\dots (46)$$

あるいは,

$$-m C_d = \frac{\delta_0^2}{6D} (1-\tau)^{2/3} \left(-\frac{d\theta}{dt} \right) \dots\dots\dots (47)$$

となる. デンドライト間の温度は, ほとんど均一である

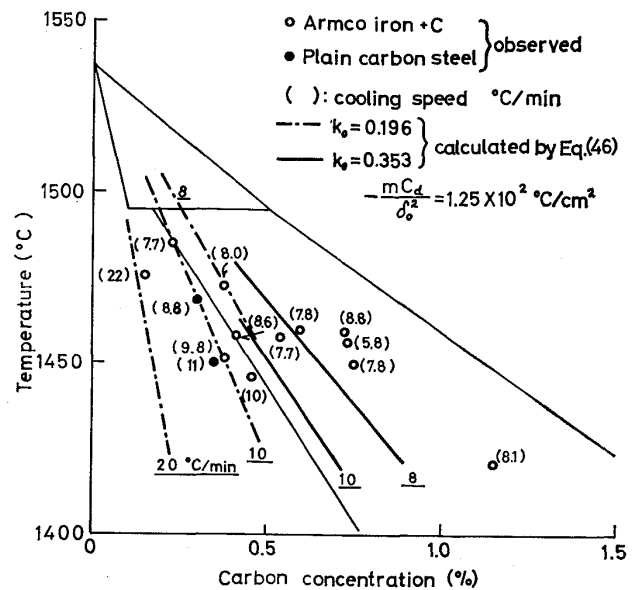


Fig. 8. Observed and calculated break points on cooling curves.

ので, $-m C_d$ を液相中心部の組成的過冷温度とみてよい.

なお, 冷却過程であるので, (45)~(47) 式の $-d\theta/dt$ は正の値であり, また, m は負の値であるので, $-m C_d$ は正の値である.

$-m C_d$ を最大過冷度とすると, (46) 式または (47) 式は冷却速度 ($-d\theta/dt$) と温度平衡部の現われる温度 θ , またはその時の固相率 ($=\tau$) との関係を示す.

Fig. 8 に初期炭素濃度と冷却速度をパラメータにとり, 温度平衡部の現われる温度の測定値と (46) 式による計算値を比較して示す.

(46), (47) 式は, 固相率が一定の速度で変化するという条件のもとで導いたものであり, 一方, 実験値は必ずしもこの条件を満たしているとはいえないので, 正確な比較にはならないが, Fig. 8 に示したように, 測定値と計算値は同様な傾向を示している. 計算には, γ 領域では, $k_0 = 0.353$, $m = -66.7^\circ\text{C}/\%$, $\theta_0 = 1528^\circ\text{C}$, δ 領域では, $k_0 = 0.196$, $m = -82.3^\circ\text{C}/\%$, $\theta_0 = 1536^\circ\text{C}$, また, $D = 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ を使用した.

C_d の値をどう選ぶかが問題であるが, ここでは, 実験値と合うように $-m C_d / \delta_0^2 = 1.25 \times 10^2 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{cm}^2$ とした. 測定鑄片のデンドライト組織の 1 例 (炭素鋼) を Photo. 1 に示す. デンドライトの方向は揃っていない. $\delta_0 = 0.1 \text{ cm}$ とすると $-m C_d = 1.25^\circ\text{C}$ となる. なお, 実験データより $t_1 = 300 \text{ sec}$ とみられるので, この場合, $P = 0.3$ である. また, $k_0 = 0.353$ の場合, $KP = 0.06$ である.

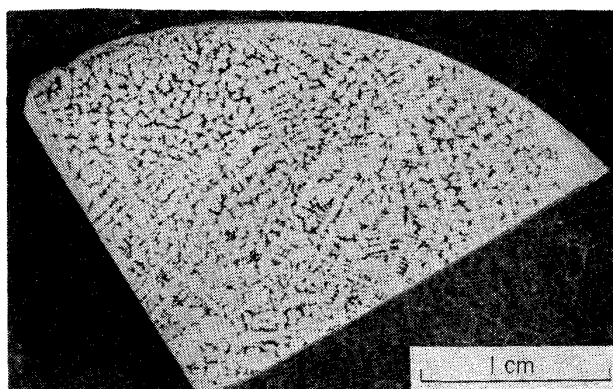


Photo. 1. Example of microscopic photograph of dendritic structure.

Fig. 8 は、すべて実験炉における測定であるが、製造現場の小物鋳造品の表面付近の冷却温度の測定においても、温度平衡部を観測した。この場合、 $C_0=0.85\%$ 、冷却速度は $-d\theta/dt=100^\circ\text{C}/\text{min}$ ($=1.67^\circ\text{C}/\text{sec}$) と速く、温度平衡部の現われる温度は、 1227°C と低い温度である。 $-mC_d=1.25^\circ\text{C}$ として、(46)式から δ_0 を求めると、 $\delta_0=0.048\text{cm}$ となる。

以上は、球面モデルにより検討した。円柱面モデルでも説明できるが、球面モデルほど実験値と一致しない。また、平面モデルでは、固液界面と液相中心部における濃度差は、凝固の進行に伴って減少し、この現象を説明することはできない。

一方、この現象を $\delta \rightarrow \gamma$ 反応が低温度まで持ち越されたものであると考えることもできよう。しかし、 $\delta \rightarrow \gamma$ 反応では、熱電対で測定できる程度の発熱があるか疑問であり、Fig. 7 に示すよう、 $C_0=1.15\%$ でも、この現象が起きていること、 $C_0=0.85\%$ の小物鋳造品で、 1227°C という低温度にても観測されていることから、 $\delta \rightarrow \gamma$ 反応とは考えにくい。

また、温度平衡部のあと、急速に温度が降下している。これは、凝固が終了したことを示しており、この温度を凝固終了点とみることができる。この温度が凝固終了点であれば、冷却速度が遅いときは、凝固後の組織には、デンドライト間の比較的広い範囲にあまり溶質が濃化されていない部分がみられ、逆に、冷却速度が速いときは、比較的狭い範囲に濃化された部分が存在することになる。

S40C、4t 鋼塊の中心部の冷却速度は $3\sim4^\circ\text{C}/\text{min}$ であり、この現象が必ずしも起きているとは考えられないが、連続鋳造のような冷却速度の速い場合は、この現象が起きていることは十分考えられる。

7. 結 言

凝固冷却曲線の冷却過程において、特徴ある温度平衡部が現われることを観察した。この現象は、デンドライト間の固液界面の液相溶質濃度と液相中心部の溶質濃度との差による組成的過冷が原因で、急速な凝固が起きることによるものであると考え、この現象の機構を解明するため、デンドライト間液相中の溶質濃度分布を表わす数式モデルを作成した。

これらのモデルは、デンドライト固液界面を平面としたモデル、および、凝固がかなり進んだ場合、デンドライトに囲まれた液相が円柱形あるいは球形であると考え、固液界面を円柱面あるいは球面としたモデルである。

固相率が一定速度で変化する場合、固液界面の液相中の溶質濃度と液相中心部の溶質濃度との差は、平面モデルの場合、凝固の進行に伴って減少するが、円柱面モデルと球面モデルの場合は、逆に増加することが判った。

球面モデルにより、凝固冷却中に、デンドライト間液相中心部が最大過冷度になる温度を計算し、計算値と温度平衡部の現われる温度の測定値とを、初期炭素濃度と冷却速度をパラメータとして比較したところ、傾向がよく一致した。

本研究を進めるにあたり、ご指導いただいた名古屋大学教授鞭巖氏に厚くお礼申し上げるとともに、種々ご討論いただいた鉄基共研凝固部会の各委員の方々に感謝いたします。

Appendix

1. (18)式の誘導

(13)式の指数部の積分 I は、(17)式より

$$I = \int \frac{F_2}{F_1} dt = \frac{1}{t_1} \int \frac{p\tau + q}{a\tau^2 + b\tau + c} d\tau \quad \dots\dots\dots (A1)$$

である。ここで、

$$\left. \begin{aligned} p &= -2KP \\ q &= -(3K - 2KP) \\ a &= -KP \\ b &= -(1 - 2KP) \\ c &= 1 - KP \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (A1')$$

である。(A1)式の積分は、判別式 $(b^2 - 4ac)$ の正、零、負によつて異つた形をとる。この場合、

$$b^2 - 4ac = 1 > 0$$

であり、

$$I = \frac{p}{2a} \ln |a\tau^2 + b\tau + c|$$

$$+ \left(q - \frac{bp}{2a} \right) \frac{1}{\sqrt{b^2 - 4ac}} \\ \times \ln \left| \frac{2a\tau + b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a\tau + b + \sqrt{b^2 - 4ac}} \right| \dots\dots\dots (A2)$$

となる⁹⁾。(A1')式により(A2)式を計算すれば、

$$I = \ln \{ -KP\tau^2 - (1-2KP)\tau + (1-KP) \} \\ + (1-3K) \ln \left\{ \frac{-KP\tau - (1-KP)}{KP(1-\tau)} \right\} \dots\dots (A3)$$

となる。よつて、(13)式は

$$C_l^* = A \{ -KP\tau^2 - (1-2KP)\tau + (1-KP) \}^{-1} \\ \times \left\{ \frac{-KP\tau - (1-KP)}{KP(1-\tau)} \right\}^{-(1-3K)} \dots\dots\dots (A4)$$

となる。また、(13')式により

$$A = C_l^*|_{t=0} (1-KP) \left\{ -\frac{(1-KP)}{KP} \right\}^{(1-3K)} \\ \dots\dots\dots (A4')$$

であり、(A4)、(A4')式より(18)式が求まる。

2. (19)式の誘導

$KP \ll 1$ の場合、(17)式の F_1 の τ^2 の項を省略すると、(17)式は

$$F_1 = \delta_0 \{ -(1-2KP)\tau + (1-KP) \} \\ F_2 = R \{ -2KP\tau - (3K-2KP) \} \dots\dots (A5)$$

となる。

(13)式の指数部の積分 I は、(A5)式より

$$I = \int \frac{F_2}{F_1} dt = \frac{1}{t_1} \int \frac{p\tau + q}{a\tau + b} d\tau \\ = \int \frac{p\tau + q}{a\tau + b} d\tau \dots\dots\dots (A6)$$

である。ここで、

$$\left. \begin{aligned} p &= -2KP \\ q &= -(3K-2KP) \\ a &= -(1-2KP) \\ b &= 1-KP \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (A6')$$

である。(A6)式の積分は

$$I = \frac{p}{a} \tau + \frac{aq - bp}{a^2} \ln |a\tau + b| \dots\dots\dots (A7)$$

である¹⁰⁾。(A6')式により(A7)式を計算すれば、

$$I = \frac{KP}{1-2KP} \tau + \frac{3K(1-2KP) + 2K^2P^2}{(1-2KP)^2} \\ \times \ln \{ -(1-2KP)\tau + (1-KP) \} \dots\dots\dots (A8)$$

となる。さらに、 $KP \ll 1$ の条件より、(A8)式は

$$I = KP\tau + 3K \ln(1-\tau) \dots\dots\dots (A9)$$

となる。よつて、(13)式は

$$C_l^* = A e^{-KP\tau} (1-\tau)^{-3K} \dots\dots\dots (A10)$$

となる。また、(13')式より

$$A = C_l^*|_{t=0} \dots\dots\dots (A10')$$

となり、(A10)、(A10')式より(19)式が求まる。

3. (22)式の誘導

Fig. 3 b) の時点では、Fig. 3 b) の斜線の部分の面

積は、(14)式、(16)式より、

$$\int_0^{\delta_s} (C_l^* - C_0) dx = C_0 \int_0^{\delta_s} \left[\frac{1}{1 - (3/2)KP\beta} \right. \\ \times \{ 1 - (3/2)KP\beta(1-\xi^2) \} - 1 \Big] dx \\ = C_0 \delta_s \frac{(1/2)KP\beta^3}{1 - (3/2)KP\beta} \dots\dots\dots (A11)$$

である。

また、Fig. 3 b) の時点より以前の凝固初期では、固液界面における固相濃度 C_s^* は TILLER らによる式¹¹⁾

$$C_s^* = C_0 \{ 1 - (1-k_0)e^{-k_0(R/D)x} \} \dots\dots\dots (A12)$$

で表わされるとする。ここでは、 x は δ_0 を原点とし、左方向を正として表わした距離である。Fig. 3 b) の点でうずめた部分の面積は、(A12)式より

$$\int_0^{\delta_0 - \delta_s} (C_0 - C_s^*) dx \\ = C_0 (1-k_0) \int_0^{\delta_0 - \delta_s} e^{-k_0(R/D)x} dx \\ = C_0 \delta_s \frac{3K}{k_0 P \beta} \left\{ 1 - e^{-k_0 P (1-\beta)} \right\} \dots\dots\dots (A13)$$

となる。(A11)式の右辺と(A13)式の右辺を等しいと置いて(22)式が求まる。

記 号

- a_0, a_1, a_2 : 溶質濃度分布式における係数、 t の関数
- C : 液相中の溶質濃度 (%)
- C_0 : 初期濃度 (%)
- C_d : デンドライト間の固液界面における溶質濃度とデンドライト間液相中心部における溶質濃度との差 (%)
- C_l^* : 固液界面における液相濃度 (%)
- C_s^* : 固液界面における固相濃度 (%)
- D : 液相中の相互拡散係数 (cm^2/sec)
- K : $K = (1-k_0)/3$ (-)
- k_0 : 平衡分配係数 (-)
- m : 状態図における液相線の傾き ($^{\circ}\text{C}/\%$)
- P : ペクレー数、 $P = R\delta_0/D$ (-)
- R : デンドライト間における固液界面の進行速度 (cm/sec)
- r : 円柱面凝固または球面凝固におけるデンドライト間液相中心部からの位置 (cm)
- t : 時間 (sec)
- t_1 : 部分凝固時間 (sec)
- x : 平面凝固の場合、デンドライト間液相中心部からの位置 (cm)
- β : δ_s/δ_0 (-)
- δ : デンドライト間液相中心部からの固液界面の位置 (cm)
- δ_0 : $2\delta_0$ = (デンドライト間隔) (cm)
- δ_s : (6)式にて、 $a_0(t) = C_0$ となる時点の固液界面の位置 (Fig. 3 b) 参照) (cm)

θ : 温度 ($^{\circ}\text{C}$)

θ_0 : 純物質の融点 ($^{\circ}\text{C}$)

ξ : 無次元化距離, $\xi = x/\delta$ (—)

τ : 無次元化時間, $\tau = t/t_1$ (—)

文 献

- 1) W. G. PFANN: J. Metals. Trans. AIME, 194 (1952), p. 747
- 2) H. D. BRODY and M. C. FLEMINGS: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 615
- 3) P. E. BROWN and C. M. ADAMS, Jr.: J. Trans. AFS, 69 (1961), p. 879
- 4) P. K. ROHATGI and C. M. ADAMS, Jr.: Trans. Met. Soc., AIME, 239 (1967), p. 1737
- 5) 高橋忠義, 工藤昌行: 学振 19 委 9624, (1973)
- 6) 梅田高照, 村山裕一, 加藤 寛, 松山隼也: 日本金属学会昭和 50 年秋期大会講演概要 (1975), p. 145
- 7) T. R. GOODMAN: Trans. ASME, 80 (1958) 2, p. 335
- 8) 渡辺一雄: 鉄と鋼, 61 (1975) 15, p. 3069
- 9) たとえば, 森口繁一, 宇田川銈久, 一松 信: 数学公式 I, (1956), p. 87 [岩波書店]
- 10) たとえば, 文献 9) の p. 76
- 11) W. A. TILLER, K. A. JACKSON, J. W. RUTTER, and B. CHALMERS: Acta Met., 1 (1953) Jul., p. 428