

論 文

UDC 669.14-404 : 536.421 : 541.12.012.3

固液共存相内における輸送現象に基づいた
実効分配係数の解析*

浅井 滋生**・鞭

巖**

Analysis of Effective Distribution Coefficient Based on
Transport Phenomena in Liquid and Solid Region

Shigeo ASAI and Iwao MUCHI

Synopsis :

Taking account of the simultaneous heat and mass transfer in liquid and solid region, mathematical formulations are developed to describe the solute redistribution in dendritic solidification of alloys.

Namely, an analytical solution is presented under the conditions of the negligible undercooling in liquid and solid region and the complete mixing in liquid phase. Moreover, both the relation between the solid fraction and the concentration and that between Péclet number (Rl/E) and the physical properties of metal are mathematically presented. In addition, four kinds of effective distribution coefficients which are indispensable for the explanation of dendritic solidification are defined and given by the analytical expression.

1. 緒 言

一般に、溶融鉄炭素合金が凝固する際に、完全に凝固した固相と未凝固の液相本体との間の領域に固・液共存相が存在する。そのような場合、凝固に伴う濃化現象の定量化や共存相内における固相率と温度あるいは、濃度との関係を明らかにするためには、固・液共存相を考慮したモデル化が望まれる。

従来、濃化現象を説明するために種々のモデルが出されているが、それらは、(1) 物質の出入りのない閉じた系を対象とするもの（たとえば、平衡凝固モデル、非平衡凝固モデル¹⁾²⁾、固相内拡散を考慮したモデル³⁾）、(2) 固・液界面を平板とみなしたモデル⁴⁾⁵⁾、および (3) 固・液共存相を考慮したモデル⁶⁾⁷⁾に分類される。

(3) に属するものに、共存相内での温度勾配を一定と仮定したもの⁶⁾、および固・液共存相内に融液が固相に完全に捕捉される相と樹間を融液が流動できる相との二相を想定したもの⁷⁾があるが、両者とも、採用した仮定と解析方法に若干問題があるように推察される。

一方、固液共存相を考慮して、熱伝導方程式を解いて

凝固殻のプロフィールを求めようとする場合には、共存相内で発生する潜熱の分布を知るために、共存相内での固相率の変化を与える必要が生ずる。この点については従来、必ずしも理論的に明らかにされていなかったが、固相率と温度が直線関係にあるとするもの^{8)~14)}、固相率を共存相内の位置の一次式で与えるもの¹⁵⁾¹⁶⁾、および固相率と温度の関係に平衡凝固式を適用するもの^{17)~19)}などがある。

本報では、固液共存相を考慮した濃化現象と、伝熱計算をする際に必要となる共存相内固相率分布とを定量化するために、凝固機構に基づいて、共存相内での熱と物質の同時移動の理論解析を行ない、共存相内の固相率と温度と濃度との相互関係を明らかにする。さらに、その解析結果に基づいて共存相を伴う凝固の実効分配係数を理論的に求める。

2. 理 論 解 析

2.1 基礎式の導出

共存相内における熱と物質の同時移動の解析を以下の仮定に基づいて行なう。

* 昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 11 月 18 日受付 (Received Nov. 18, 1977)

** 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

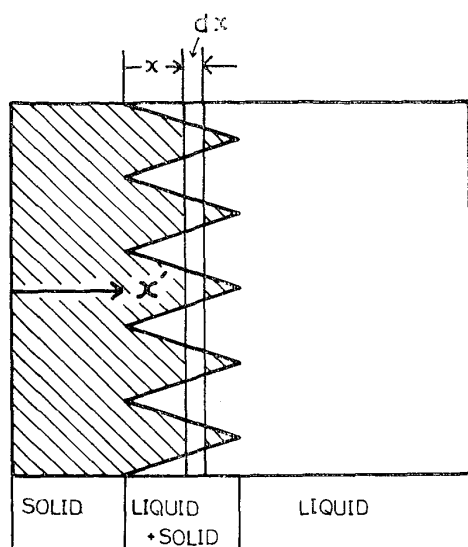


Fig. 1. Schematic view of dendritic structure.

- 1) 固・液界面では平衡関係が成立する。
- 2) 共存相内の温度勾配は凝固方向（デンドライト一次アームの方向）のみで、それに垂直な方向における温度勾配はない。
- 3) デンドライト樹間における組成的過冷は十分小さい。
- 4) デンドライト樹間の曲率による溶融温度の変化は無視できる。
- 5) 固相内拡散は無視できる。
- 6) 相変化に伴う密度および、比熱の変化は無視できる。
- 7) 液相線温度は溶質濃度に関する一次式で表わされる。
- 8) 固相面と液相面の移動速度は凝固時間の経過に伴って変化するが、両速度の差は小さい。
- 9) 共存相内での熱と物質の同時移動現象は擬定常過程として表わされる。

仮定 2) と 3) から、凝固方向に垂直な方向の濃度勾配は小さいことになるので、物質の流れは、主として凝固方向となり、一次元的な取扱いが可能となる。Fig. 1 に模式的に示したように共存相内の微小部分 dx' の回りで物質収支を行なうと次式が得られる。

$$\frac{\partial(f\bar{c})}{\partial t} + \frac{\partial(f\bar{c}_s)}{\partial t} = E \frac{\partial\{f(\partial c/\partial x')\}}{\partial x'} \quad (1)$$

ここで、左辺の第2項は、次のように表わすことができる。

$$\frac{\partial(f_s\bar{c}_s)}{\partial t} = c'_s \frac{\partial f_s}{\partial t} + \int_0^{f_s} f_s \frac{\partial c_s}{\partial t} df_s \quad (2)$$

(2) 式の右辺の第1項は、凝固に伴って、固・液界面を

通過して固相内に捕捉される溶質の速度を表わし、第2項は固相内拡散に伴って、固相内に蓄積される速度を表わしているが、仮定 (5) から、ここでは、(2) 式右辺の第2項を無視する。さらに、固・液界面の固相濃度 c'_s は、仮定 1) に基づいて (3) 式で表わされる。

$$c'_s = Kc \quad (3)$$

(2) 式の右辺の第2項を消去した式と (3) 式を (1) 式に代入して、整理すると (4) 式が得られる。

$$\begin{aligned} f(\partial c/\partial t) &= E[\partial\{f(\partial c/\partial x')\}/\partial x'] \\ &\quad \text{(蓄積項)} \quad \text{(分散項)} \\ &\quad + c(1-K)\{\partial(1-f)/\partial t\} \quad \text{(反応項)} \end{aligned} \quad (4)$$

右辺第1項 (分散項) では、分子拡散だけでなく、樹間での融液の流動に基づく物質移動をも考慮して、分子拡散係数 D のかわりに、混合拡散係数 E を用いたが樹間で融液の流動がなく、物質が分子拡散のみによつて移動する場合には、 E の代わりに D を採用する。

従来、共存相内での物質移動を取扱う際、ある固相率に達すると共存相内の融液は樹間に完全に閉じ込められそれ以上の固相率では物質の移動は行なわれなとする仮定⁷⁾と、デンドライトが形状の相似を保ちながら凝固するため、樹間での融液の可動領域は液相分率に比例するとする仮定⁶⁾とがある。いずれが実現現象により近い仮定であるかについては、デンドライトの凝固形態によるものと考えられるが、ここでは (4) 式の右辺第1項に示したように、分散項に液相分率 f を乗じ、後者の仮定に従った。

前述の仮定 2) から、共存相内において、凝固方向に垂直な方向では固・液の温度は等しい。固・液混相からなる微小素片の回りで熱収支を行なうと、次式が書ける。

$$\begin{aligned} c_p\rho(\partial\theta/\partial t) &= \kappa(\partial^2\theta/\partial x'^2) + \Delta H\cdot\rho\{\partial(1-f)/\partial t\} \\ &\quad \text{(蓄積項)} \quad \text{(伝導項)} \quad \text{(反応項)} \end{aligned} \quad (5)$$

金属の熱拡散係数 $k = \kappa/c_p\rho$ は分子拡散係数 D と比べて非常に大きいため、樹間融液の流動の影響はほとんどないものと考えられるので、(5) 式右辺の第1項は、(1) 式の場合と異なり混合熱拡散係数を用いなかつた。

前述の仮定の 1), 3), 4), 7) から、(4) 式の c と (5) 式の θ は (6) 式で関係づけられることになる。

$$\theta = \theta_m + mc \quad (6)$$

仮定 8) を用いると、次の (7) 式による変換が可能となる。

$$x = x' - \int_0^t R(t) dt \quad (7)$$

ここで、 $R(t)$ は凝固速度であり、それが凝固時間の関数であることを示している。なお、以後の数式展開では

$R(t)$ を単に R として示す。(7) 式の関係に基づいて、(4)、(5) 式を固定座標系から移動座標系に移行すると、(4')、(5') 式が得られる。

$$f\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) - Rf\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) = E\left[\frac{\partial}{\partial x}\left\{f\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)\right\}\right] + c(1-K)\left\{\frac{\partial(1-f)}{\partial t}\right\} - Rc(1-K)\left\{\frac{\partial(1-f)}{\partial x}\right\} \quad (4')$$

$$c_p\rho\left(\frac{\partial\theta}{\partial t}\right) - Rc_p\rho\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right) = \kappa\left(\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2}\right) + \Delta H\cdot\rho\left\{\frac{\partial(1-f)}{\partial t}\right\} - R\Delta H\rho\left\{\frac{\partial(1-f)}{\partial x}\right\} \quad (5')$$

仮定 9) に基づいて、(4')、(5') 式の各非定常項を零とおき、(5') 式に (6) 式の θ を代入して無次元化を行なうと次の (8)、(9) 式が得られる。

$$d^2C/dX^2 + \{(1/f)(df/dX) + \xi\}(dC/dX) + \gamma(1/f)(df/dX)C = 0 \quad (8)$$

$$d^2C/dX^2 + \alpha(dC/dX) + \beta(df/dX) = 0 \quad (9)$$

ただし、 $X \equiv x/l$, $C \equiv c/c_b$, $\xi \equiv Rl/E$, $\gamma \equiv \xi(1-K)$, $\alpha \equiv Rl/k$, $\beta \equiv (\Delta H)\rho Rl/\kappa m C_b$

2.2 境界条件の設定

共存相と固相との界面を $X=0$ 、共存相と液相との界面を $X=1$ とすれば、液相分率 f の境界条件は $X=0$ で $f=0$ 、 $X=1$ で $f=1$ となる。次に、共存相前面に濃化液相が存在しない（液相本体が完全混合状態にある）とすれば、 $X=1$ で $C=1$ となる。一方、共存相と凝固を完結した固相との界面（ $X=0$ ）における液相の濃化については、あらかじめ知ることはできないので、 $X=0$ での濃度は決まらない。

いま、 $X=0$ で $f=0$ であるが、この条件を (8) 式に代入すると $(1/f) \rightarrow \infty$ であるから、 dC/dX と C が有限値を持つかぎり、(10) 式の関係が保持されねばならないことになる。

$$dC/dX = -\gamma C \quad (10)$$

(10) 式が $X=0$ における濃度に関する境界条件である。

なお、共晶点を持つ系で、液相本体の濃度が高いため $X=0$ における濃度が共晶点に達する場合には、基礎式も含めて別の取扱いが必要となろう。

境界条件をまとめて表示すると次のようになる。

$$\left. \begin{array}{l} X=0 \text{ で } f=0, dC/dX = -\gamma C \\ X=1 \text{ で } f=1, C=1 \end{array} \right\} \quad (11)$$

2.3 解法

基礎式 (8)、(9) 式を境界条件の (11) 式のもとで解くことになる。一般に、二つの異なる微分方程式 ((8)、(9)) 式は、同一の境界条件のもとでは異なる解を与え

る。しかしながら、ここでは境界条件を満足して、しかも (8)、(9) 式が同一の解を持つ条件 ((8)、(9) 式の係数関係) を導びき、 C と f を定めなければならないこととなる。

いま、 f と C の関係を (12) 式で与えるとする。

$$f = \lambda C + \omega \quad (\lambda, \omega: \text{定数}) \quad (12)$$

境界条件 ($C=1$ で $f=1$) であるから、 $\omega = 1 - \lambda$ となり

(12) 式は (13) 式となる。

$$f = \lambda C + (1 - \lambda) \quad (13)$$

(13) 式を X に関して微分して (9) 式に代入すると (14) 式が得られる。

$$\frac{d^2C}{dX^2} + \alpha \frac{dC}{dX} + \beta \lambda \frac{dC}{dX} = \frac{d^2C}{dX^2} + (\alpha + \beta \lambda) \frac{dC}{dX} = 0 \quad (14)$$

(14) 式を X に関し積分すれば (15) 式となる。

$$dC/dX + (\alpha + \beta \lambda)C = P \quad (P: \text{積分定数}) \quad (15)$$

境界条件 ($X=0$ で $dC/dX = -\gamma C$) を使つて P を求めると (16) 式となる。

$$P = (\alpha + \beta \lambda - \gamma)C^* \quad (16)$$

ただし、 C^* は $X=0$ における濃度であり、後ほど決定されるが現時点では未定である。さらに、(15) 式を積分すると (17) 式が得られる。

$$C = \frac{P}{\alpha + \beta \lambda} + Q \cdot \exp\{-(\alpha + \beta \lambda)X\} \quad (Q: \text{積分定数}) \quad (17)$$

境界条件 ($X=1$ で $C=1$) を用いて積分定数 Q を定め、(17) 式に代入すると (18) 式が得られる。

$$C = \frac{P}{\alpha + \beta \lambda} + \left(1 - \frac{P}{\alpha + \beta \lambda}\right) \cdot \exp\{(\alpha + \beta \lambda)(1 - X)\} \quad (18)$$

$X=0$ での濃度 C^* を (18) 式から求めると次のようになる。

$$C^* = \frac{P}{\alpha + \beta \lambda} + \left(1 - \frac{P}{\alpha + \beta \lambda}\right) \cdot \exp(\alpha + \beta \lambda) \quad (19)$$

(19) 式の P に (16) 式を代入して、 C^* について解くと (20) 式が得られる。

$$C^* = \frac{(\alpha + \beta \lambda) \cdot \exp(\alpha + \beta \lambda)}{\gamma + (\alpha + \beta \lambda - \gamma) \cdot \exp(\alpha + \beta \lambda)} \quad (20)$$

定数 λ はこの段階では未定であるが、これで、基礎式の (9) 式を境界条件 ((11) 式) のもとで解いたことになる。次に、(18) 式で示された解が基礎式の (8) 式を満足する条件と λ の値を定めなければならない。

(15) 式を書き直すと (21) 式、(21) 式を X に関して微分して (22) 式を得る。

$$dC/dX = P - (\alpha + \beta \lambda)C \quad (21)$$

$$\frac{d^2C}{dX^2} = -(\alpha + \beta\lambda) \frac{dC}{dX}$$

$$= -(\alpha + \beta\lambda) \{P - (\alpha + \beta\lambda)C\} \dots\dots\dots (22)$$

さらに, (13) 式および (13) 式を X に関して微分した式と (21) 式とを組み合わせると次の (23) 式が得られる.

$$\frac{1}{f} \cdot \frac{df}{dX} = \frac{1}{\lambda C + (1-\lambda)} \cdot \lambda \frac{dC}{dX}$$

$$= \frac{\lambda}{\lambda C + (1-\lambda)} \{P - (\alpha + \beta\lambda)C\} \dots\dots\dots (23)$$

(21), (22), (23) 式を (8) 式に代入し, C の同じべき数の係数を整理すると (24) 式が得られる.

$$(\alpha + \beta\lambda)\lambda\{2(\alpha + \beta\lambda) - \xi - \gamma\}C^2$$

$$+ [P\lambda\{-2(\alpha + \beta\lambda) + \xi + \gamma\}$$

$$- (\alpha + \beta\lambda)\{-(\alpha + \beta\lambda)(1-\lambda) + \lambda P + \xi(1-\lambda)\}]C$$

$$+ P\{-(\alpha + \beta\lambda)(1-\lambda) + \lambda P + \xi(1-\lambda)\} = 0 \dots\dots (24)$$

(9) 式の解である (18) 式が (8) 式を満足するためには, (24) 式が恒等的に成立することが必要かつ十分な条件となる. したがって, (24) 式のすべての係数が零となることから, (25), (26), (27) 式が書ける.

$$(\alpha + \beta\lambda)\lambda\{2(\alpha + \beta\lambda) - \xi - \gamma\} = 0 \dots\dots\dots (25)$$

$$P\lambda\{-2(\alpha + \beta\lambda) + \xi + \gamma\}$$

$$- (\alpha + \beta\lambda)\{-(\alpha + \beta\lambda)(1-\lambda) + \lambda P + \xi(1-\lambda)\}$$

$$= 0 \dots\dots\dots (26)$$

$$P\{-(\alpha + \beta\lambda)(1-\lambda) + \lambda P + \xi(1-\lambda)\} = 0 \dots\dots (27)$$

(25) 式から, λ として次の三根が得られる.

$$\lambda_1 = (\xi + \gamma - 2\alpha)/2\beta, \lambda_2 = 0, \lambda_3 = -\alpha/\beta \dots\dots (28)$$

このうち, λ_2 あるいは λ_3 を採用すると, それぞれ (13) 式, (18) 式から明らかなように, f および C が境界条件を満足しないことになる. したがって, (25) 式から得られる λ の根で物理的に意味のある根は λ_1 ということになる.

$$\lambda = \lambda_1 = (\xi + \gamma - 2\alpha)/2\beta \dots\dots\dots (29)$$

次に, (26) 式と (29) 式から P は (30) 式のように求められる.

$$P = (\alpha + \beta\lambda - \xi)(1-\lambda)/\lambda \dots\dots\dots (30)$$

一方, (27) 式から, $P=0$ も根となり得ることがわかるが, $X=0$ における濃度 C^* は零とならないことから, $P=0$ の場合には (16) 式から (31) 式の関係が得られる.

$$\lambda = (\gamma - \alpha)/\beta \dots\dots\dots (31)$$

(31) 式を (29) 式に代入すると, $\xi = \gamma$ の関係が得られるが, これは ξ および γ の定義からわかるように $K=0$ となることを意味する. したがって, (31) 式の λ は (29) 式の特殊な場合にすぎないことがわかる.

(29) 式はまた (32) 式のように表わされる.

$$\lambda = \{(Le)(1-K/2) - 1\}/A \dots\dots\dots (32)$$

ここで, $A \equiv \Delta H/mc_b c_p$, $Le = k/E$ (Lewis 数) である.

無次元数 A は, (6) 式の関係を用いると次のように表わされる.

$$A = \Delta H/(\theta_b c_p - \theta_m c_p) \dots\dots\dots (33)$$

(33) 式から, A は (潜熱) と (純物質の融点と液本体の温度差に相当する顕熱) との比として定義される無次元数であることがわかる.

$X=0$ での濃度 C^* は, (16) 式と (30) 式および (32) 式から, 次のように無次元数 λ によつて決まることになる.

$$C^* = \frac{\alpha + \beta\lambda - \xi}{\alpha + \beta\lambda - \gamma} \cdot \frac{1-\lambda}{\lambda}$$

$$= \frac{1 + A\lambda - Le}{1 + A\lambda - Le(1-K)} \cdot \frac{1-\lambda}{\lambda} = \frac{\lambda-1}{\lambda}$$

$$\dots\dots\dots (34)$$

基礎式 (9) 式に基づいて得られた解の (18) 式が, もう一つの基礎式の (8) 式をも満足するための条件から, λ が (32) 式のように決まり, 一方, C^* が (20) 式とは別に (34) 式のように求められた. (34) 式の C^* と (20) 式の C^* とを等置すると, 次の (35) 式が得られる.

$$Pe = \xi = \frac{Rl}{E} = \frac{1}{(1-K/2)}$$

$$\ln \left[\frac{(1-K)\{(Le)(2-K) - 2(A+1)\}}{(1-K)(2-K)(Le) + AK - 2(1-K)} \right] \dots (35)$$

(9) 式の α, β は, (32) 式の無次元数 A と Le を用いて $\alpha = \xi/(Le)$, $\beta = \xi \cdot A/(Le)$ と書けるので, この関係と (30), (32), (35) 式を (18) 式に代入して, 共存相内の無次元濃度分布を求めると次のようになる.

$$C = \frac{\{(Le)(1-K/2) - 1\} - A}{\{(Le)(1-K/2) - 1\}} \cdot \frac{K}{2-K}$$

$$+ \frac{\{(Le)(1-K/2) - 1\}(1-K) + A(K/2)}{\{(Le)(1-K/2) - 1\}(1-K/2)}$$

$$\left[\frac{(1-K)\{(Le)(1-K/2) - (A+1)\}}{(1-K)\{(Le)(1-K/2) - 1\} + A(K/2)} \right]^{(1-X)} \dots (36)$$

(36) 式は共存相内濃度分布が無次元数 A, Le, K によつて決まることを示している.

また, (12) 式の関係から共存相内の液相率 f も A, Le, K によつて決定されることが明らかであり, 温度分布は (6) 式の関係を用いて (37) 式のように与えられることになる.

$$T = \theta/\theta_m = \eta C + 1 \dots\dots\dots (37)$$

ただし, $\eta \equiv mc_b/\theta_m$ である. したがって, 温度分布は A, Le, K , および η によつて決定されることにな

る。

以上の解析で、(8)、(9) 式で記述された非線形の基礎式が、境界条件 (11) 式のもとで、(12) 式のような関係を採用することによつて解析的に解けたことになりここに得られた解は厳密解であることがわかる。

2.4 実効分配係数の誘導

Fig. 2 に示すような凝固系において、液相本体の部分で完全混合の状態にある場合、液相内の溶質について物質収支を行なうと (38) 式が得られる。

$$-E(\partial c/\partial x)_{x=l} = (1-g)(dc_b/dt) \cdot L \quad (38)$$

ここで、 g は系全体にのける固相と共存相との占める割合である。(38) 式は次の (39) 式で表わされる。

$$-(E/l) \cdot (\partial C/\partial X)_{X=1} \cdot c_b = (1-g) \cdot R \cdot (dc_b/dg) \quad (39)$$

擬定常の仮定を採用して、(39) 式の左辺の値を (36) 式を使つて求めて、整理すると (40) 式が得られる。

$$(1-K)c_b + BK/\{(Le)(2-K)-2\} \\ = (1-g)(dc_b/dg) \quad (40)$$

ただし、 $B \equiv Ac_b = \Delta H/mc_p$ である。(40) 式中の Le に含まれる E の値は、後に証明するように、凝固末期を除いて、凝固期間中はほぼ一定の値になるものと推定されるので、ここでは定数として取り扱う。(40) 式を (41) 式で示す初期条件のもとで積分すると、(42) 式が得られる。

$$g=0 \text{ で } c_b=c_0 \quad (41)$$

$$c_b/c_0 = (1+\phi)(1-g)^{K-1-\phi} \quad (42)$$

ただし、 $\phi = \frac{A'}{(Le)(2-K)-2} \cdot \frac{K}{1-K}$ 、 $A' \equiv \Delta H/mc_p c_b$ である。 A と同様に、 A' も (33) 式に類似した形の式で表現することによつて、無次元数の物理的な内容が明らかになる。

共存相を伴う凝固系では、次のような 4 種類の実効分配係数が考えられる。

$$K_1^* = \frac{c_s(X=1)}{c_b} = \frac{\text{デンドライト先端の固相濃度}}{\text{液本体濃度}} \quad (43)$$

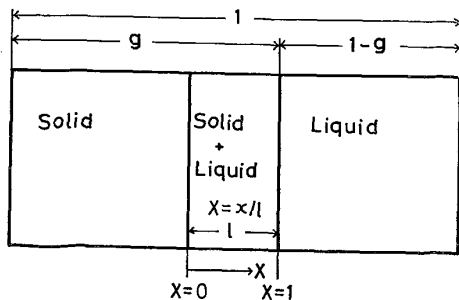


Fig. 2. Illustration of (g) and (X) .

$$K_2^* = \frac{c_s(X=1)}{c_0} = \frac{\text{デンドライト先端の固相濃度}}{\text{液体の初濃度}} \quad (44)$$

$$K_3^* = \frac{\int_0^1 c_s df_s}{c_b} = \frac{\text{固相の平均濃度}}{\text{液本体濃度}} \quad (45)$$

$$K_4^* = \frac{\int_0^1 c_s df_s}{c_0} = \frac{\text{固相の平均濃度}}{\text{液体の初濃度}} \quad (46)$$

本解析のように、液相本体が完全混合状態にある場合には、 K^* は平衡分配係数と等しくなる。

$$K_1^* = K \quad (47)$$

K_2^* は、(42) 式を用いて次のように表わされる。

$$K_2^* = (Kc_b/c_0) = K\{(1+\phi)(1-g)^{K-1-\phi}\} \quad (48)$$

固相平均濃度は、任意の点が凝固を開始してから凝固を完結するまでの間、液相本体の濃度が、変わらないと仮定* すれば、(12) 式と (34) 式を用いて次のように求められる。

$$\int_0^1 C_s df_s = -K\lambda \int_1^{c^*} C dC \\ = -\{K\lambda/2\}[(\lambda-1)/\lambda^2-1] \quad (49)$$

(32) 式と (49) 式から、 K_3^* が次のように求められる。

$$K_3^* = \frac{\int_0^1 c_s df_s}{c_b} \\ = \frac{\int_0^1 C_s df_s}{\int_0^1 C_s df_s} = \frac{K[2\{(Le)(1-K/2)-1\}-A]}{2\{(Le)(1-K/2)-1\}} \quad (50)$$

K_4^* は、(42) 式と (50) 式を用いることによつて、次のように表わされる。

$$K_4^* = K_3^* \cdot (c_b/c_0) = K(1+\phi)(1-g)^{K-1-\phi} \quad (51)$$

3. 解析結果の検討

BOWER ら⁶⁾ は、本報の解析で採用した仮定のほかに共存相内の温度勾配を一定として、(42) 式に類似な近似解を導出している。しかしながら、過冷がないとする仮定から、その場合、温度と濃度に線形関係が生じ、濃度勾配も一定になるはずである。そのような解は、(8) 式と (9) 式を同時に満足しないことは明白であり、BOWER ら⁶⁾ の近似解は、熱と物質の同時移動を考慮して得られたものではないことが推定される。

(48) 式と (51) 式に示した実効分配係数は、 $Le=\infty$ あるいは $A'=0$ の場合には $\phi=0$ となつて、従来知られている非平衡凝固式に一致する。すなわち、 $Le=\infty$ あるいは $A'=0$ の条件は共存相を伴わない凝固を表わし、そのような場合にはデンドライト先端の固相濃度と固相

* この仮定は凝固の末期で、とくに残液の体積が少ない場合を除いて、ほぼ妥当なものと考えられる。

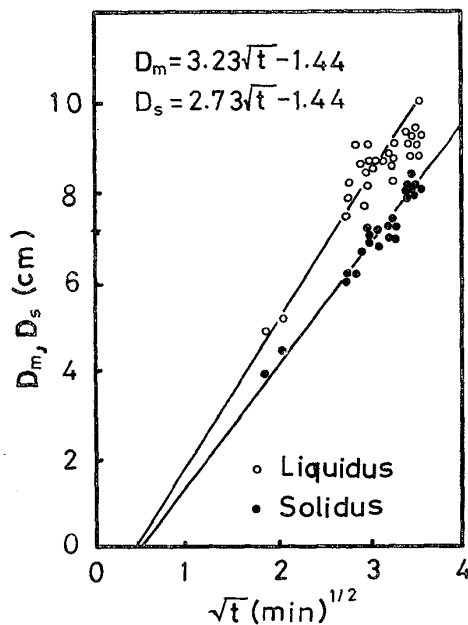


Fig. 3. Liquidus and solidus in continuous casting slab observed by KAWAWA, et al²⁰.

の平均濃度は一致することから、 K_s^* と K_l^* の定義式の (44) 式と (46) 式から明らかなように $K_s^* = K_l^*$ となる。なお、 $Le = \infty$ あるいは $A' = 0$ では $K_s^* = K$ となるが、これは液相が完全混合状態にあることから、当然の結果である。

共存相のペクレ数は、(35) 式から Le , A , K によって決まることがわかる。共存相内の融液の対流が全く存在しないような場合には、 E の代わりに D を採用することができ、 $R \cdot l = (\text{凝固速度}) \cdot (\text{共存相厚み})$ が物性値と C_b の値によって決定されることとなる。共存相内に対流が存在してもそれが凝固速度によって顕著に変化しない場合には、混合拡散係数はほぼ一定とみなすことができるので、また c_b の変化も凝固末期を除けばあまり大きくないので、 $R \cdot l$ が凝固末期を除き、一定に近い値になることが考えられる。

Fig. 3 には、川和ら²⁰が連铸機で鋳打法によつて実測した液相線と固相線の推移を示す。この図から、液相線と固相線の推移はルート則によつて示されることがわかるが、それらを (52) 式のように書き表わす。

$$D_m = a_m + b_m \sqrt{t}, \quad D_s = a_s + b_s \sqrt{t} \quad \dots\dots\dots (52)$$

したがつて、共存相の厚み l は (53) 式で示される。

$$l = D_m - D_s = (b_m - b_s) \sqrt{t} + (a_m - a_s) \quad \dots\dots\dots (53)$$

固相線に基づいた凝固速度は (54) 式で表わされる。

$$R = dD_s/dt = b_s/2\sqrt{t} \quad \dots\dots\dots (54)$$

(53) 式と (54) 式から $R \cdot l$ が次のように表わされる。

$$R \cdot l = \{(b_m - b_s) \sqrt{t}\} \cdot (b_s/2\sqrt{t}) + (a_m - a_s) b_s/2\sqrt{t}$$

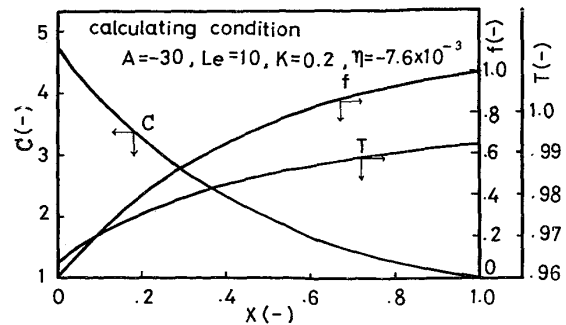


Fig. 4. Distributions of liquid fraction (f), solute concentration (C) and temperature (T) in liquid and solid region.

$$= (b_m - b_s) b_s/2 + (a_m - a_s) b_s/2\sqrt{t} \quad \dots\dots\dots (55)$$

通常、 a_m と a_s は等しい値にならないようであるが、Fig. 3 では、 a_m と a_s の値はほぼ一致する。すなわち、 $a_m = a_s$ となつており、(55) 式からわかるように、この場合、 $R \cdot l$ の値が凝固時間を通じて一定値になる。たとえば、 $a_m = a_s$ でも、(55) 式の右辺の第 2 項は第 1 項に比べて小さく、さらに、凝固の進行に伴つて減少するので $R \cdot l$ がほぼ一定値になるとみなすことができる。このことは、本解析の (35) 式で示した結果と合致するものであり、 c_b の値が大きく変化する凝固末期を除いて、 E の値は凝固期間を通じてほぼ一定の値になることを示すものである*。

Fig. 3 に示した実測結果から得られる $R \cdot l$ の値 ($0.011 \text{ cm}^2/\text{sec}$) と、鋼の物性値を (35) 式に代入して、共存相内の融液の混合拡散係数を求めると約 $4.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の値が得られる。この値は分子拡散係数の約 100 倍である。連铸では、普通造塊に比べて凝固速度が速いので共存相内の温度勾配が大きくなるが、それに伴つて、樹間での融液の密度差も大きくなり、自然対流が活発になる結果、比較的大きな混合拡散係数になつたものと推察される。

Fig. 4 には、(13), (36), (37) 式を用いて、共存相内の液相分率と融液濃度と温度の計算結果を示す。なお、図中に示した計算条件は、鋼の物性値と連铸の実測値²⁰の解析結果に基づいて概算したものである。

Fig. 5 には、 ϕ と K をパラメータにして系全体の凝固割合と (K_s^*/K) との関係を示した。凝固潜熱が大きく熱拡散係数の小さい系、あるいは、液相線の傾きや比熱の小さい系では、 ϕ の絶対値が大きくなる結果、共存相を伴う凝固の効果が現われ、非平衡凝固式に比べて、

* Fig. 3 に示した川和ら²⁰のデータでは、約 15% の誤差範囲内で液相線と固相線の両移動速度を等しいとみなすことができ、したがつて仮定 8) がほぼ満足されるので、本解析が混合拡散係数の推算に適用できるものと推察される。

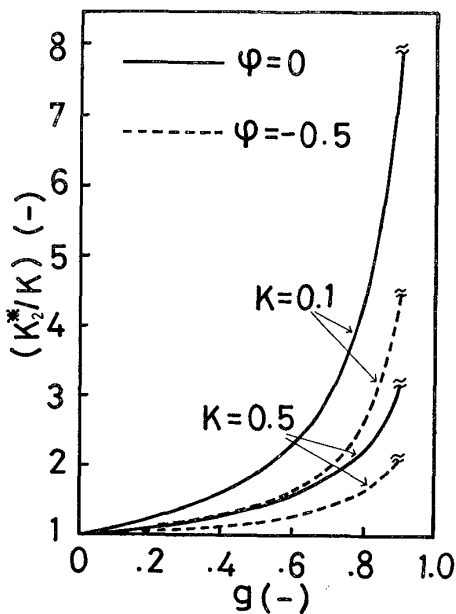


Fig. 5. Effects of liquid and solid region on the effective distribution coefficient (K^*).

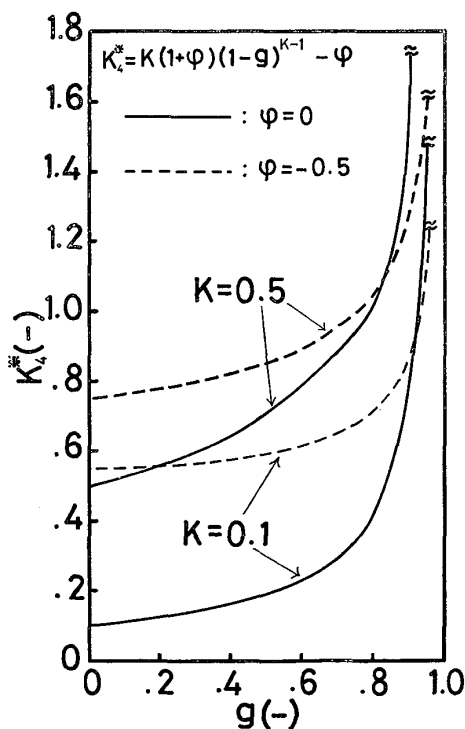


Fig. 6. Effects of liquid and solid region on the effective distribution coefficient (K^*).

(K^*/K) の値が減少することがわかる。

Fig. 6 には、 ϕ と K をパラメータにして、系全体の凝固割合と K^* との関係を示した。共存相を伴う場合（破線）には、実効分配係数が凝固の初期から中期にわたって、非平衡固式に基づくもの（実線）よりも大きい、

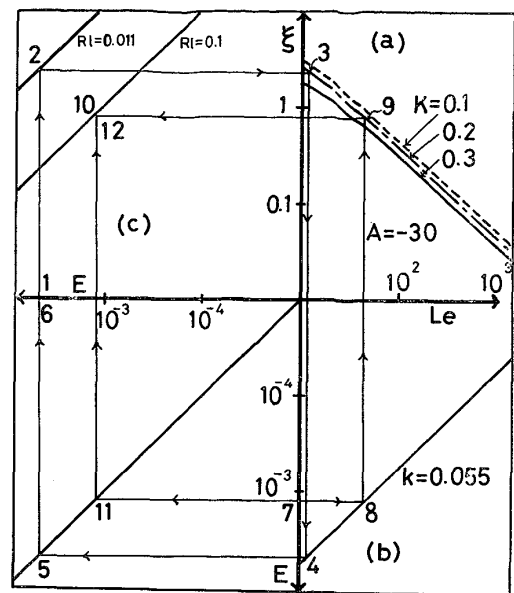


Fig. 7. Graphical calculus for determining the relation between E and $R.l$.

凝固の末期では、逆に、共存相に伴う濃化の緩和作用により、実線の値より小さくなる。なお、 g が 0 あるいは 1 に近いところでは、本解析の対象となり得るような共存相が形成されない、(48) 式、(50) 式、(51) 式が成立しなくなるものと考えられる。

Fig. 7 は、 $R \cdot l$ の値から E 、あるいは E の値から $R \cdot l$ の値を求めるために、(35) 式に基づいて描いた線図である。(a) には、 Le に対する ξ の関係を K をパラメータにして、両対数座標で示した。(b) には、 Le と E 関係を K をパラメータにして、両対数座標で示した。(c) には、 ξ と E の関係を $R \cdot l$ をパラメータにして両対数座標上に示した。 $R \cdot l$ の値から E を求めるには、まず、(c) 上に与えられた $R \cdot l$ の値の直線を引き、 E を仮定して、Fig. 7 に示すように、1→2→3→4→5→6 の順に経路をたどり、1 で仮定した E の値と 6 で得られる E の値とが等しくなるまで E の値を変えてくり返す。そして、両者が等しくなった時の E の値が求める値である。ここに示した 1～6 の経路によつて、先に述べた連铸の E を求めた。次に、 E から $R \cdot l$ を求める場合には、与えられた E の値の 7 から出発して右方へ 7→8→9→10 と進み、一方、7 から出発して左方へ 11→12 と進んで、(c) 上で 10 と 12 の交点を通る線のパラメータである $R \cdot l$ の値を読めばそれが求める $R \cdot l$ の値となる。

4. 結 言

熱と物質の同時移動を考慮して、共存相内の濃度と温度と固相率の関係を解析的に明らかにした。また、その

結果に基づいて、共存相を伴つて凝固する系で、液相本体が、完全混合状態にある場合の実効分配係数を誘導した。この解析によつて次のことが明らかとなつた。

- (1) 液相線温度が濃度の一次式で表わされるときには共存相における固相率と温度、および固相率と濃度の間には直線関係が成立する。
- (2) 凝固期間を通じての凝固速度は変化するが、凝固速度と共存相厚みの積 $R \cdot l$ の値は、凝固末期を除きほぼ一定値に留まることが推察される。また、樹間で融液内に対流が生じない場合には、 $R \cdot l$ の値は物性値と液本体の濃度で決まる。
- (3) 共存相内の液相分率と濃度の分布は平衡分配係数 K と無次元数の A と Le によつて決定される。また、温度分布は K , A , Le および η によつて決められる。
- (4) 共存相を伴う凝固系で液相本体が十分混合されている場合について、4 種類の定効分配係数を定義し、理論解析によつて、実効分配係数の式を求めた((47), (48), (50), (51) 式)。

記 号

A : 無次元数 ($\Delta H / mc_b c_p$) (—)
 A' : " ($\Delta H / mc_0 c_p$) (—)
 a_m, a_s : (52) 式の定数 (cm)
 b_m : 液相線の凝固定数 (cm/sec^{1/2})
 b_s : 固相線の凝固定数 (cm/sec^{1/2})
 C : 無次元濃度 (c/c_b) (—)
 C^* : 共存相と固相の界面における融液の無次元濃度 (—)
 c : 溶質濃度 (%)
 c_b : 液本体の溶質濃度 (%)
 c_p : 比 熱 (cal/g·°C)
 c_s : 固相の溶質濃度 (%)
 $\bar{c}_s$: 固相の平均溶質濃度 (%)
 c'_s : 固・液界面の固相濃度 (%)
 c_0 : 溶質の初濃度 (%)
 D : 分子拡散係数 (cm²/sec)
 D_m : 鋳片表面から液相線までの距離 (cm)
 D_s : 鋳片表面から固相線までの距離 (cm)
 E : 樹間融液の混合拡散係数 (cm²/sec)
 f : 共存相内の液相分率 (—)
 f_s : 共存相内の固相率 = $1 - f$ (—)
 g : 凝固系全体における固相と共存相との占める割合 (—)
 ΔH : 凝固潜熱 (cal/g)
 K : 平衡分配係数 (—)
 $K_1^*, K_2^*, K_3^*, K_4^*$: 実効分配係数 ((43)~(46) 式の定義に基づく) (—)
 k : 熱拡散係数 ($\kappa / c_p \rho$) (cm²/sec)
 L : 凝固系全体の大きさ (cm)
 Le : ルイス数 ($= k/E$) (—)
 l : 共存相の厚み (cm)

m : 液相線の傾き (°C/%)
 P : 積分定数 ($= (\alpha + \beta \lambda - \gamma) C^*$) (—)
 Pe : 物質移動に関する共存相内ペクレ数 ($= Rl/E$) (—)
 Q : 積分定数 (—)
 R : 凝固速度 (cm/sec)
 T : 無次元共存相内温度 (θ/θ_m) (—)
 t : 凝固経過時間 (sec)
 X : 固相面から凝固進行方向にとつた無次元距離 ($= x/l$) (—)
 x : 固相面から凝固進行方向にとつた距離 (cm)
 x' : 鋳型内表面から凝固進行方向にとつた距離 (cm)
 α : 伝熱に関する共存相内のペクレ数 ($= Rl/k$) (—)
 β : 無次元数 ($\Delta H \cdot \rho Rl / \kappa mc_b$) (—)
 γ : 無次元数 ($Rl(1-K)/E$) (—)
 η : 無次元数 (mc_b/θ_m) (—)
 θ : 共存相内温度 (°C)
 θ_m : 純物質の融点 (°C)
 κ : 熱伝導度 (cal/cm·sec·°C)
 λ : (32) 式で与えられる定数 (—)
 ξ : 無次元数 (Rl/E) (—)
 ρ : 密 度 (g/cm³)
 ϕ : 無次元数 ($A'K/\{Le(2-K)-2\} \cdot (1-K)$) (—)
 ω : (12) 式の定数 (—)

文 献

- 1) E. SCHEIL: Z. Metallk., 34 (1942), p. 70
- 2) W. G. PFANN: Trans. AIME, 194 (1952), p. 747
- 3) H. D. BRODY and M. C. FLEMINGS: Trans. AIME, 236 (1966), p. 615
- 4) W. A. TILLER, R. A. JACKSON, J. W. RUTTER, and B. CHALMERS: Acta. Met., 1 (1953), p. 428
- 5) J. A. BURTON, R. C. PRIM, and W. P. SLICHTER: J. Chem. Phys., 21 (1953), p. 1987
- 6) T. F. BOWER, H. D. BRODY, and M. C. FLEMINGS: Trans. AIME, 236 (1966), p. 624
- 7) 高橋忠義, 市川 洸: 学振第 19 委員会凝固現象協議会, 昭和 47 年 9 月
- 8) E. A. MIZIKAR: Trans. AIME, 239 (1967), p. 1747
- 9) J. SZEKELY and V. STANEK: Met. Trans., 1 (1970), p. 119
- 10) 松野淳一, 中戸 参, 大井 浩: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1023
- 11) 藤井徹也, 松野淳一, 大井 浩: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1041
- 12) 吉田秋登, 島田道彦, 森 久, 三塚正志, 有吉敏彦: 製鉄研究, 261 (1967), p. 8014
- 13) 宮沢憲一, 鞭 巖: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1000
- 14) 宮沢憲一, 鞭 巖: 鉄と鋼, 60 (1974),

-
- p. 1007
- 15) V. KOUMP, R. H. TIEN, and W. J. KIM:
Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967),
p. 1305
- 16) R. H. TIEN and G. E. GEIGER: Trans. AIME,
Series C, 90 (1968), p. 27
- 17) Y. K. CHUANG and K. SCHWERDTFEGGER: Arch.
Eisenhüttenw., 44 (1973), p. 341
- 18) K. SCHWERDTFEGGER: *ibid.*, 44 (1973), p. 411
- 19) S. ASAI and J. SZEKELY: Ironmaking and
Steelmaking, 2 (1975), p. 205
- 20) 川和高穂, 佐藤秀樹, 宮原 忍, 小谷野敬之,
根本秀太郎: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 206
-