

論 文

UDC 669.141.241.2 : 669.14-412 : 620.192.43 : 548 : 536.421.4

チャンネル型偏析の生成の理論解析とモデル実験*

浅井 滋生**・小沢 順造***・鞭 巖**

Theoretical Analysis and Model Study of the Formation of Channel-Type Segregation

Shigeo ASAI, Jun-zo OZAWA, and Iwao MUCHI

Synopsis:

A mathematical model of a channel-type segregation is developed on the basis of the stability theory. By focusing on the difference of the cooling conditions, the instability phenomena inducing the segregation are theoretically analyzed by use of the model.

The analytical results are confirmed by the model experiments. In these experiments, the aqueous solutions of NH_4Cl are frozen by cooling from the top or the bottom of a mold having the adiabatic side walls or by cooling through the side walls.

Thermal insulation of the side walls are essential for preventing the channel-type segregation. When a mold is cooled through its side walls, controlled preparation of the alloy elements is required to prevent the formation of segregation.

1. 緒 言

キルド鋼塊のマクロ偏析の生成機構については、従来多くの研究が発表され、それらの詳しい紹介¹⁾²⁾もなされている。しかし、マクロ偏析の生成機構を不安定現象と関連づけて研究した報告は極めて少なく、MEHRA-BIAN³⁾および FLEMINGS⁴⁾の理論解析に基づいた報告が知られている程度である。

著者らは、前報⁵⁾で、マクロ偏析の生成原因の相違に着目して、他の研究者による多くの研究結果を分類整理し、さらに、共存相内での濃化溶鋼の浮上説に基づいて理論解析を行ない、 NH_4Cl 水溶液を凝固させる模型実験を行なった。その結果、共存相内における自然対流と融解現象との複合作用によつて、共存相内で局所的に固相率の低い部分が生成するというような不安定現象が存在することを示した。

従来、逆V偏析は、濃化溶鋼が凝固前面を浮上する際固相面に捕捉されて生成すると考えられてきた。この考えによると、逆V偏析が凝固前面の形状の逆円錐形状になることが予測されるが、実際には、ひも状になる理由について説明することができない。先に述べた不安定現

象は、チャンネル型偏析の生成機構の根拠となる。

なお、前報⁵⁾の理論解析結果に基づいて、チャンネル型マクロ偏析の抑制防止には、次の2種類の方法が有効になることが推定される。すなわち、第1の方法は、凝固の進行に伴つて共存相内で濃化する溶鋼の密度を増加させるような合金元素を添加する方法である。第2の方法は、冷却条件を調節する方法である。

実際に鈴木ら⁶⁾は、合金元素としてモリブデンを添加すると逆V偏析が抑制され、バナジウムを添加すると助長されることを実験によつて示しているが、これは第1の方法に属するものである。しかしながら、合金成分の添加は一般に、鋼の機械的性質に影響するので、ある成分については添加が許されない場合があり、そのような場合には第2の方法を採用することが考えられる。

本報では、第2の方法に焦点を合わせて、冷却条件の相違がチャンネル型マクロ偏析の生成に及ぼす効果について検討する。すなわち、水平方向の混度勾配を考慮したマクロ偏析の数学的モデル⁵⁾を、水平および垂直方向の温度勾配を考慮したモデルに拡張し、このモデルを使つてチャンネル型マクロ偏析を誘発する不安定現象について解析する。なお、二次元の鋳型装置で、 NH_4Cl 水

* 昭和 52 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 4 月 1 日受付 (Received Apr. 1, 1977)

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

*** 名古屋大学工学部 (現: 青山製作所) (Faculty of Engineering, Nagoya University, Now Aoyama Screw Manufacturing Co. Ltd.)

溶液を鋳型の上面、下面、および、上面と側面から冷却して凝固させる模型実験を行ない、各冷却条件の場合について、マクロ偏析生成の相違について観察し、上述の解析結果と比較検討する。

2. 理論解析

2.1 マクロ偏析の数学的モデル

ここでは、普通造塊で、キルド鋼塊を上面あるいは下面から冷却する場合を想定して、前報⁵⁾のモデルを水平および垂直方向に温度分布がある場合に拡張する。

共存相内の融液について、連続の式は(1)式のようになる。

$$\partial \varepsilon / \partial t + \partial (\varepsilon u) / \partial X + \partial (\varepsilon v) / \partial Y = 0 \quad (1)$$

ここで、第1項は他の項に比較して十分小さいと考えられるので、(1)式は次のように書き換えられる。

$$\partial (\varepsilon u) / \partial X + \partial (\varepsilon v) / \partial Y = 0 \quad (1')$$

粒子充填層内を流通する流体の流速は圧力勾配に比例するという Darcy の法則が、凝固中の合金の共存相領域にも適用できるものと仮定すれば、(2)式のような運動方程式が書ける。

$$u = -(k/\mu \varepsilon) \cdot (\partial p / \partial X) \quad (2)$$

$$v = -(k/\mu \varepsilon) \cdot (\partial p / \partial Y) - k \rho g / \mu \varepsilon \quad (3)$$

ここで、 k は透過率であり、Darcy の法則を Kozény-Carmán の式⁶⁾⁹⁾と対比することによつて(4)式で示される。

$$k = (1/5S_v^2) \cdot \{\varepsilon^3 / (1-\varepsilon)^2\} \quad (4)$$

ここで、 S_v は容積比表面積 (単位体積当たりの表面積) である。(4)式を共存相に適用する場合には、共存相領域での比表面積を求める必要がある。簡単化のためデンドライト・アームが円錐形状であるとすれば、 S_v は近似的に(5)式のように表わされる*。

$$S_v = 6/S_{II} \quad (5)$$

融液の流動および凝固・融解現象を伴う系で、固液混相の微小素片についての熱収支は(6)式のようになる。

$$\begin{aligned} & \partial T / \partial t + \varepsilon u (\partial T / \partial X) + \varepsilon v (\partial T / \partial Y) \\ &= (\kappa / c_p \rho) (\partial^2 T / \partial X^2 + \partial^2 T / \partial Y^2) \\ &+ \{(-\Delta H) / c_p\} \cdot (\partial \varepsilon / \partial t) \quad (6) \end{aligned}$$

共存相内の融液についての物質収支は、熱収支の場合と同様にして(7)式で表わされる。

$$\begin{aligned} & \varepsilon (\partial C / \partial t) + \varepsilon u (\partial C / \partial X) + \varepsilon v (\partial C / \partial Y) \\ &= \varepsilon D (\partial^2 C / \partial X^2) + \varepsilon D (\partial^2 C / \partial Y^2) \\ &+ (1-K) C \{ \partial (1-\varepsilon) / \partial t \} \quad (7) \end{aligned}$$

なお、(6)式では ρ , κ , c_p が、(7)式では ρ が、液相

と固相で変化しないとみなした。

ここで、物質移動の対流項は拡散項に比べて十分大きいと考えられるので、(物質移動の Péclet 数 $= ul/D \gg 1$)、拡散項を省略することができ、結局、物質収支式は(8)式となる。

$$\begin{aligned} & \partial C / \partial t + u (\partial C / \partial X) + v (\partial C / \partial Y) \\ &= -\{ (1-K) C / \varepsilon \} \cdot (\partial \varepsilon / \partial t) \quad (8) \end{aligned}$$

共存相内の融液の温度と濃度は液相線に従つて変化するものとすれば、融液の温度と濃度の関係は(9)式で示される。

$$T = T_m + mC, \quad (m = \text{一定}) \quad (9)$$

(8)式と(9)式から C を消去すると(10)式が得られる。

$$\begin{aligned} & \partial \varepsilon / \partial t = \{ \varepsilon / (1-K) (T_m - T) \} \\ & \{ \partial T / \partial t + u (\partial T / \partial X) + v (\partial T / \partial Y) \} \quad (10) \end{aligned}$$

次に、(2)、(3)式から $(\partial p / \partial X)$, $(\partial p / \partial Y)$ を消去し、流れの関数 ϕ の定義式の(11)式を適用し、さらに飽和融液の体膨張係数 β を $\beta = -(1/\rho) (\partial \rho / \partial T)$ のように定義して、整理すると、(12)式が得られる。

$$\begin{aligned} & u = (1/\varepsilon) \cdot (\partial \phi / \partial Y), \quad v = -(1/\varepsilon) (\partial \phi / \partial X) \quad (11) \\ & \partial^2 \phi / \partial X^2 + \partial^2 \phi / \partial Y^2 + \{ \partial \ln (\mu/k) / \partial X \} \cdot (\partial \phi / \partial X) \\ & + \{ \partial \ln (\mu/k) / \partial Y \} \cdot (\partial \phi / \partial Y) \\ &= -\rho \beta (\partial T / \partial X) (kg/\mu) \quad (12)* \end{aligned}$$

2.2 不安定現象の解析

凝固時間の経過に伴つて、液相率が増加したり、あるいは、変化しないような状態の場合に、偏析が起こると考え、このような液相率の状態を誘発 (すなわち、偏析が生起) するような不安定現象の生成条件を、上述の数学的モデルに基づいて、異なる冷却条件の場合についてそれぞれ導出する。(6)式と(10)式から $(\partial T / \partial t)$ の項を消去して整理すると、次式が得られる。

$$\begin{aligned} & \{ (1-K) (T_m - T) / \varepsilon + \Delta H / c_p \} \cdot (\partial \varepsilon / \partial t) \\ &= (\kappa / c_p \rho) \cdot (\partial^2 T / \partial X^2 + \partial^2 T / \partial Y^2) \\ &+ (1-\varepsilon) u (\partial T / \partial X) + (1-\varepsilon) v (\partial T / \partial Y) \quad (13) \end{aligned}$$

左辺の $\{ \}$ は常に正の値になるので、 $(\partial \varepsilon / \partial t)$ の正負は右辺の正負によつて決まることになる。

(1) 上面および下面が断熱の場合

鋳型の高さが極端に低い場合を除いて、側面から放熱するので、垂直方向の温度勾配は水平方向の温度勾配に比べて通常、無視できる (すなわち、 $|\partial T / \partial X| \gg |\partial T / \partial Y|$)。この場合、 $|\partial^2 T / \partial X^2| \gg |\partial^2 T / \partial Y^2|$ であるので、(13)式は(14)式のようになる。

* 円錐の高さを h とすると、 $S_v = 6\sqrt{1 + (S_{II}/2h)^2} / S_{II}$ となるが、 $2h \geq S_{II}$ のとき(5)式が書ける。

* 凝固収縮に伴う流れは融液の密度差に基づく流れに比べて極めて小さくなるのが推定できる³⁾⁵⁾ので、(12)式は前者の流れの駆動力を無視して誘導した。

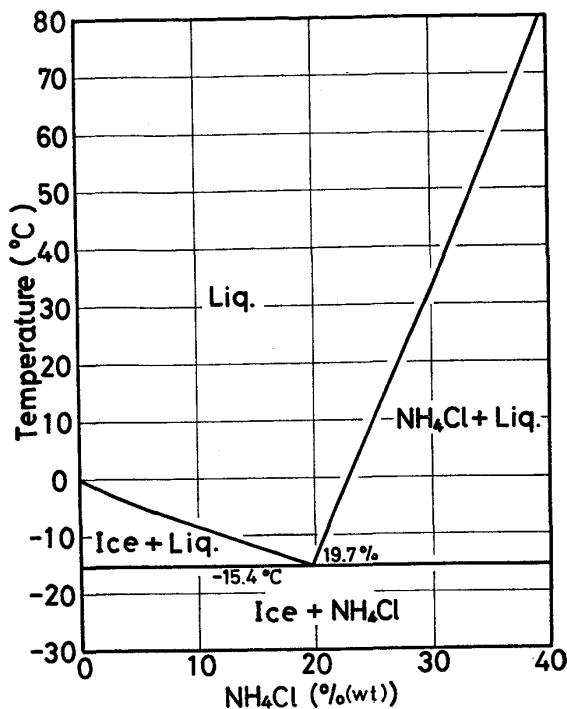


Fig. 1. Phase diagram of ammonium chloride-water system.

$$\begin{aligned} & \{(1-K)(T_m - T)/\varepsilon + \Delta H/c_p\} \cdot (\partial \varepsilon / \partial t) \\ &= (\kappa / c_p \rho) \cdot (\partial^2 T / \partial X^2) \\ &+ (1-\varepsilon)v(\partial T / \partial Y) + (1-\varepsilon)u(\partial T / \partial X) \dots (14) \end{aligned}$$

固相面近傍の温度は固相面から液相方向へ離れた位置の温度よりも低い。したがって、 $(\partial \rho / \partial T) > 0$ の場合には、前者は後者よりも液の密度は小さくなる。この密度差が駆動力となつて、Fig. 2 に模式的に示すように、固相面近傍では上昇流が、共存相の中心部付近では下降流が存在し、温度勾配は $(\partial T / \partial Y) < 0$ となる。

チャンネル型偏析線の生成には、樹間で溶質が十分濃化することが不可欠である。したがって、濃化がより進行していると考えられる固相面近傍の流れに着目すると $(\partial \rho / \partial T) > 0$ の場合には、上述のように上昇流 ($v > 0$) となる。

逆に、 $(\partial \rho / \partial T) < 0$ の場合には、流れの方向は、Fig. 2 に示した流れとは逆方向になり、固相面近傍では下降流 ($v < 0$) となる。なお、温度勾配は $(\partial T / \partial Y) > 0$ となるため、 $(\partial \rho / \partial T) < 0$ の場合にも、 $v(\partial T / \partial Y) < 0$ となる。

一方、X軸の方向を中心から側面に向かつてとると、凝固過程を通じて、 $(\partial T / \partial X) < 0$ 、 $(\partial^2 T / \partial X^2) \leq 0$ となる。 $(\partial \varepsilon / \partial t)$ の正負は(14)式右辺の符号によつて決まるが、第1項と第2項との和は常に負の値になる。したがつて、 $(\partial \varepsilon / \partial t) > 0$ となり、チャンネルが生成されるのは、第3項目が正の値となる $u < 0$ ($\because (\partial T / \partial X) < 0$) の

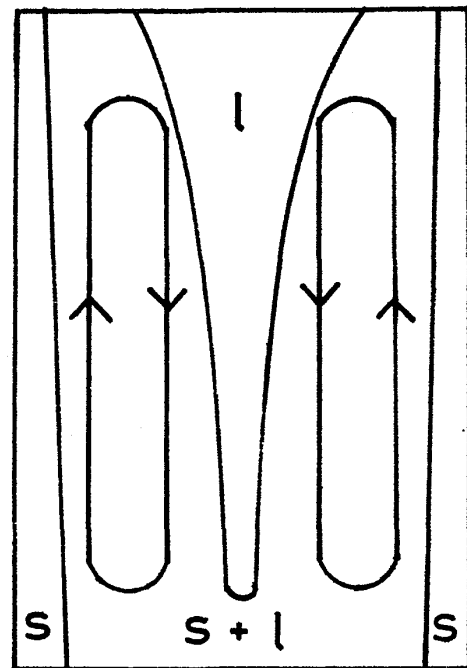


Fig. 2. Schematic view of the flow pattern in mushy zone. (s : solid zone, s+l : mushy zone, l : liquid zone)

場合で、しかも第3項の値が第1項と第2項の和の絶対値より大きい場合、すなわち、

$$\begin{aligned} & |(\kappa / c_p \rho) (\partial^2 T / \partial X^2) + (1-\varepsilon)v(\partial T / \partial Y)| \\ & < (1-\varepsilon)u(\partial T / \partial X) \end{aligned}$$

の場合に限られることになる。

上述のように、理論的には、樹間融液の密度の温度依存性には関係なく、 $u < 0$ の流れが生ずる場合にチャンネルが生成される可能性があることがわかる。そして、 $(\partial \rho / \partial T) > 0$ の場合には、固相面近傍では上昇流となるため、その流れの方向に沿つて逆V型 ($v > 0$, $u < 0$) のチャンネルが、また $(\partial \rho / \partial T) < 0$ の場合には、固相面近傍では下降流となるため、V型 ($v < 0$, $u < 0$) のチャンネルが形成される可能性が考えられる。

実際に森ら¹²⁾の実験の報告によれば、アルミニウムに軽いマグネシウムを添加した場合 ($(\partial \rho / \partial T) > 0$) には、逆V型、重い銅を添加した場合 ($(\partial \rho / \partial T) < 0$) には、V型の偏析線がみられる。

しかし、鋼塊で、通常、逆V偏析が見出される分岐柱状晶帯に、V型の偏析線は見られない。このことは、通常、鋼塊では、多くの添加元素の密度が鉄より軽いので $(\partial \rho / \partial T) > 0$ となつているためと考えられる。実用上、チャンネル型偏析が問題にされるのは大型の鋼塊であることから、鉄合金系に限定して考えると、側壁から冷却する場合には、合金成分の調整 (たとえば、モリブデンのような重い元素を添加) を行ない、密度の温度依存性

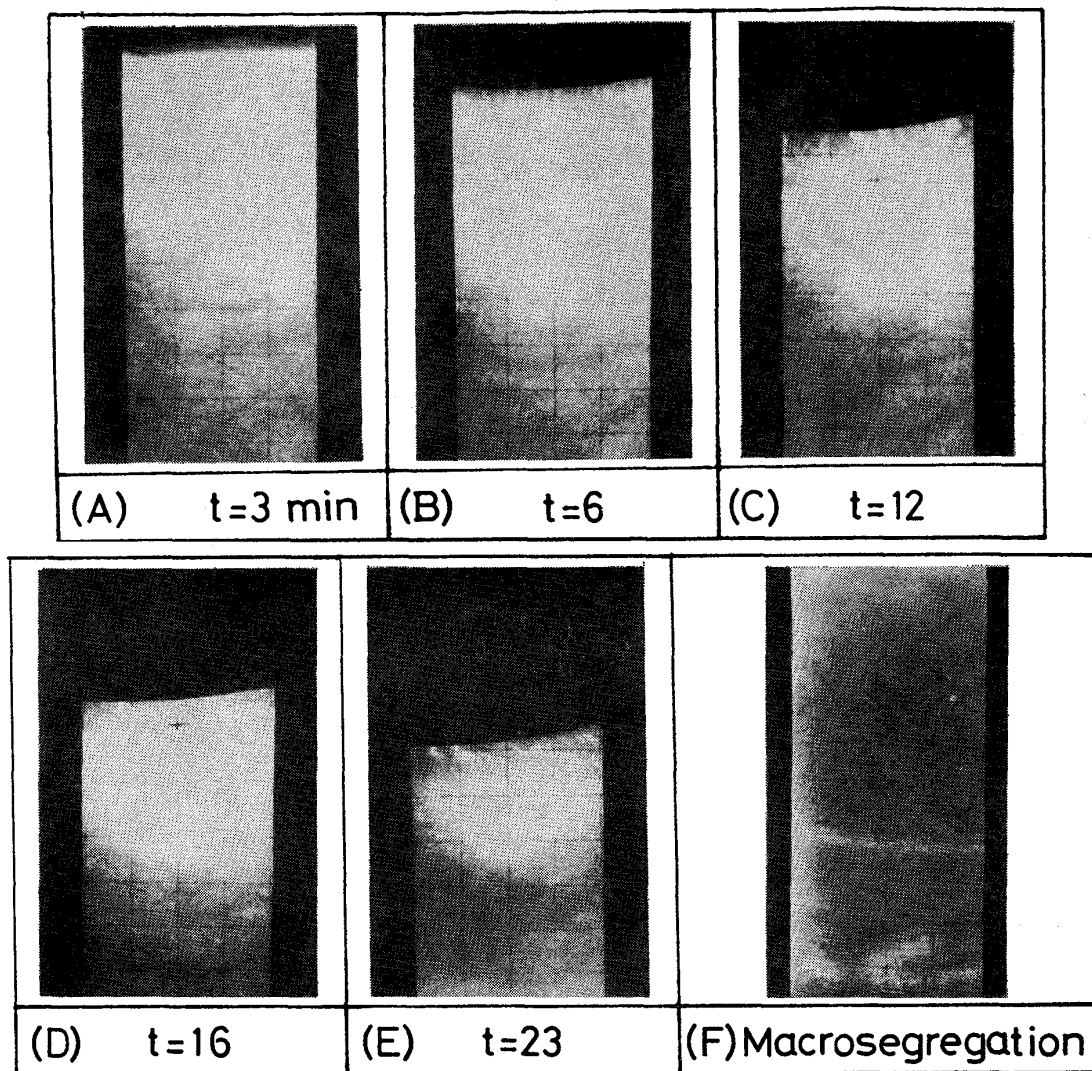


Photo. 1. Transitional freezing in the mushy zone observed by cooling from the top of a mold. (coolant : liquid nitrogen)

$(\partial \rho / \partial T)$ の値) を減少させるようにすれば, チャンネル型マクロ偏析の生成が抑制され得るものと考えられる.

(2) 側面断熱の場合

垂直方向温度勾配が水平方向の温度勾配に比べて十分大きい場合 (すなわち, $|\partial T / \partial Y| \gg |\partial T / \partial X|$) には, $|\partial^2 T / \partial Y^2| \gg |\partial^2 T / \partial X^2|$ でありしかも (1) の場合とは異なつて $\partial T / \partial X \approx 0$ であるため, (13) 式は (15) 式のように書ける.

$$\begin{aligned} & \{ (1-K)(T_m - T) / \epsilon + \Delta H / c_p \} \cdot (\partial \epsilon / \partial t) \\ & = (\kappa / c_p \rho) (\partial^2 T / \partial Y^2) + (1-\epsilon) v (\partial T / \partial Y) \quad \dots (15) \end{aligned}$$

また, (12) 式で $\partial T / \partial X = 0$ とすると (12) 式右辺の自然対流を誘発する項が消え, 解として $\phi = \text{const}$ が得られる. すなわち, $\phi = \text{const.}$ から得られる流速分布は $u = v = 0$ だから, (15) 式は (16) 式のようになる.

$$\begin{aligned} & \{ (1-K)(T_m - T) / \epsilon + \Delta H / c_p \} \cdot (\partial \epsilon / \partial t) \\ & = (\kappa / c_p \rho) \cdot (\partial^2 T / \partial Y^2) \dots \dots \dots (16) \end{aligned}$$

凝固過程を通じて温度分布は Y 方向に凸となるので, 常に $(\partial^2 T / \partial Y^2) \leq 0$ である. よつて $(\partial \epsilon / \partial t) < 0$ となり, 系は安定となり, チャンネル型マクロ偏析の生成は抑制されることになる.

しかし, この結論は, 凝固過程を通じて系に外乱が入らず, $\partial T / \partial X = 0$ の条件が保たれるという非現実的な束縛条件下で成立するものであり, 実際には, 外乱によつて, $\partial T / \partial X \neq 0$ となることが想定される.

そこで, 温度の微小変動の外乱が入つた場合について考察する. すなわち, 側面断熱で, 上面から冷却した場合と下面から冷却した場合に, 外乱が時間の経過に伴つて拡大するか, あるいは, 消失するかについて解析を行なう. ここで, 外乱が拡大する場合には, $\partial T / \partial X = 0$ の

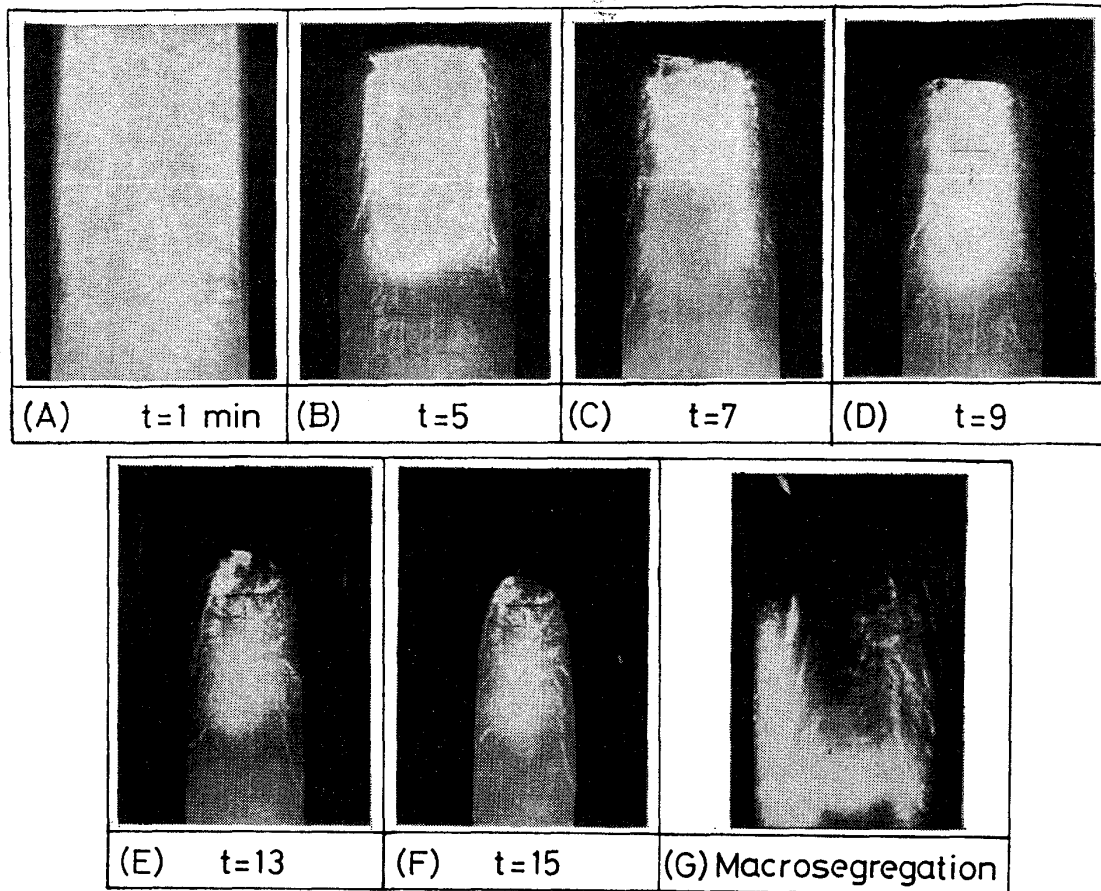


Photo. 2. Channel-type segregation in the mushy zone observed by cooling from the top and side walls of a mold. (coolants: liquid nitrogen and the mixture of ethyl alcohol and dry ice)

条件が破れて流動が引き起こされ、マクロ偏析生成の可能性が存在するものと考えられる。

側面断熱の条件があるため、微小な外乱が入った後も $|\partial T/\partial Y| \gg |\partial T/\partial X| \approx 0$ と考えることができ、近似的に (15) 式が成立する。

ε の位置による変化 ($\partial \varepsilon/\partial X$, $\partial \varepsilon/\partial Y$) が十分小さいとして、(1'), (2), (3) 式から $\partial p/\partial X$, $\partial p/\partial Y$ を消去すると (17) 式が得られる。

$$\partial v/\partial X - \partial u/\partial Y = (kg\rho\beta/\mu\varepsilon) \cdot (\partial T/\partial X) \quad \dots\dots (17)$$

外乱が入った場合の温度分布を (18) 式のように与える。

$$T = T_0 + T' \quad \dots\dots (18)$$

ここで、 T_0 は外乱が入らない場合の温度を表わし、 T' は温度の微小な変動を表わす。

外乱が入らない場合に、 $T = T_0$ となり、 $\partial T_0/\partial X = 0$ であるから、(12) 式の右辺は零となり、その場合、 $\phi = \text{const.}$ の解が得られる。それを (11) 式に代入すると、 $v = u = 0$ となる。この場合、(6) 式から (19) 式が得られる。

$$\begin{aligned} \partial T_0/\partial t &= (\kappa/c_p\rho) \cdot (\partial^2 T_0/\partial Y^2) \\ &+ \{(-\Delta H)/c_p\} \cdot (\partial \varepsilon/\partial t) \quad \dots\dots (19) \end{aligned}$$

さて、外乱に伴って v , u が零からそれぞれ v' , u' になつたとして、この v' と (18) 式の T を (6) 式に代入すると (20) 式が得られる。

$$\begin{aligned} \partial T_0/\partial t + \partial T'/\partial t + \varepsilon v' (\partial T_0/\partial Y + \partial T'/\partial Y) \\ = (\kappa/c_p\rho) \cdot (\partial^2 T_0/\partial Y^2 + \partial^2 T'/\partial Y^2) \\ + \{(-\Delta H)/c_p\} \cdot (\partial \varepsilon/\partial t) \quad \dots\dots (20) \end{aligned}$$

同様に、外乱が入った場合については、(17) 式は (21) 式のようになる。

$$\begin{aligned} \partial v'/\partial X - \partial u'/\partial Y \\ = (kg\rho\beta/\mu\varepsilon) \cdot (\partial T_0/\partial X + \partial T'/\partial X) \\ = (kg\rho\beta/\mu\varepsilon) (\partial T'/\partial X) \quad \dots\dots (21) \end{aligned}$$

一般に、チャンネル型マクロ偏析はひも状に生成し、水平方向より垂直方向に近い角度で発達することを考慮すると、 v' の水平方向変化は u' の垂直方向変化に比べて十分大きいと考えられる。すなわち、(22) 式の関係が成立するものと推察される。

$$|\partial v'/\partial X| \gg |\partial u'/\partial Y| \quad \dots\dots (22)$$

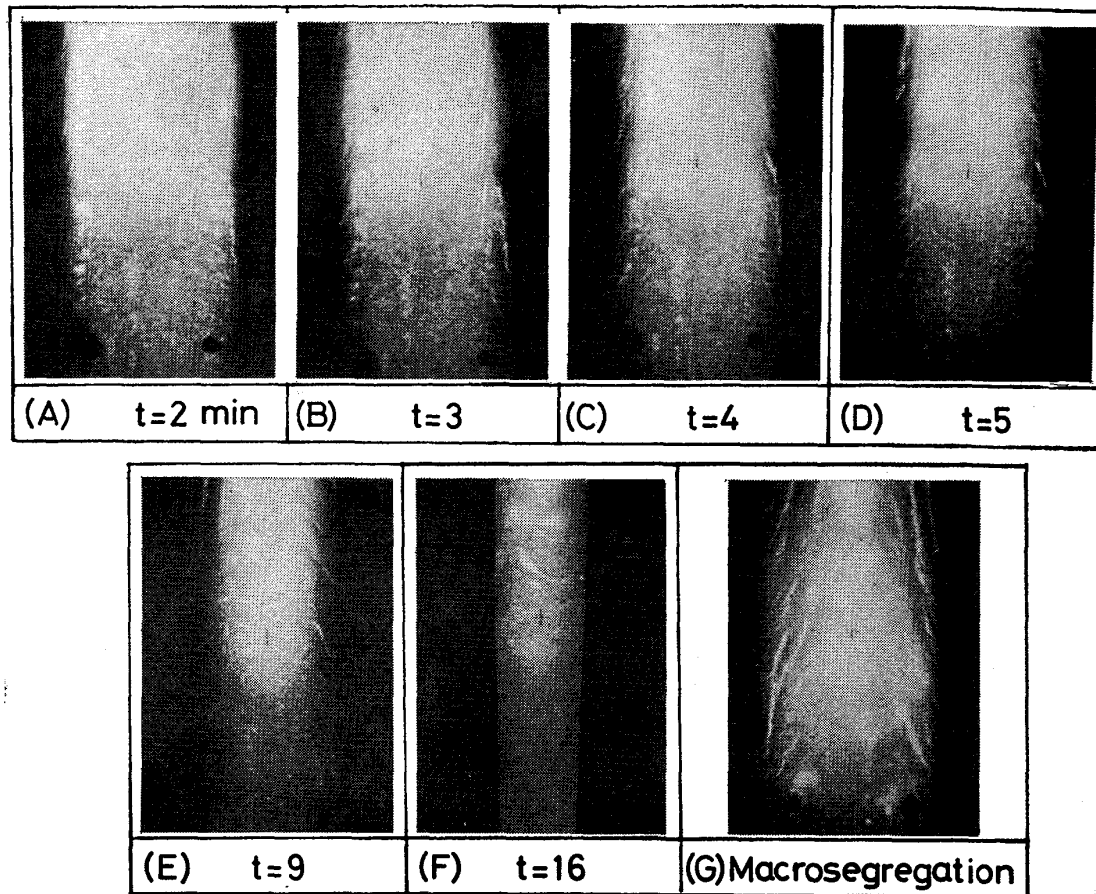


Photo. 3. Channel-type segregation in the mushy zone observed by cooling from the side walls of a mold. (coolant : the mixture of ethyl alcohol and dry ice)

(21)式は(22)式の関係によつて、(23)式のように書ける。

$$\partial v' / \partial X = (kg\rho\beta / \mu\epsilon) \cdot (\partial T' / \partial X) \quad \dots\dots\dots (23)$$

(23)式の係数 $(kg\rho\beta / \mu\epsilon)$ が外乱 T' によつて大きく変化しないものとし、外乱が入る前の状態 ($T'=0$ で $v'=0$) を初期条件として(23)式を積分すると、(24)式が得られる。

$$v' = (kg\rho\beta / \mu\epsilon) T' \quad \dots\dots\dots (24)$$

次に、(24)式を(20)式に代入して得られる式から(19)式を差し引き、さらに $T_0 \gg T'$ の関係から微小項 $T'(\partial T' / \partial Y)$ を無視すると、(25)式が得られる。

$$\partial^2 T' / \partial Y^2 - \xi T' - (1/\lambda) (\partial T' / \partial t) = 0 \quad \dots\dots\dots (25)$$

ただし、 $\xi = (kg\rho\beta / \mu\lambda) \cdot (\partial T_0 / \partial Y)$ 、 $\lambda = \kappa / c_p \rho$ である。

いま、 $t=0$ のとき、 $Y=0$ に微小外乱 T'_i が入つたものとして、(26)式に示すような初期条件と境界条件のもとで(25)式を解くと、(27)式のような解が得られる。

(解法は文献 7) を参照)

$$t=0 \text{ で、} T' = T'_i \cdot \delta(Y)$$

$$Y = \pm\infty, t > 0 \text{ で } T' = 0 \quad \dots\dots\dots (26)$$

$$T' = (T'_i / 4) \sqrt{\xi} \{ \exp(\sqrt{\xi} Y) \cdot \operatorname{erfc}(\sqrt{\lambda \xi t} + Y / 2\sqrt{\lambda t}) + \exp(-\sqrt{\xi} Y) \cdot \operatorname{erfc}(\sqrt{\lambda \xi t} - Y / 2\sqrt{\lambda t}) \} + (T'_i / 2\sqrt{\pi \lambda t}) \cdot \exp\{-(Y^2 / 4\lambda t + \lambda \xi t)\} \quad \dots (27)$$

(27)式を使つて、外乱 T'_i が時間の経過に伴つて増加するか、あるいは、減少するかを予知することができる。

(i) $\xi > 0$ の時

(27)式からわかるように、 $t \rightarrow \infty$ で $T' \rightarrow 0$ となる。

この場合、外乱は単調に減衰して系は安定である。すなわち、マクロ偏析は生成されない。 ξ および β の定義によつて、 $\xi > 0$ の条件は、(28)式で示される。

$$\xi = -(kgc_p \rho / \mu \kappa) \cdot (\partial \rho / \partial T) \cdot (\partial T_0 / \partial Y) > 0 \quad \dots\dots\dots (28)$$

$(kgc_p \rho / \mu \kappa)$ は、物性値によつて決まる正の値であるから、 $\xi > 0$ の条件は、 $(\partial \rho / \partial T) \cdot (\partial T_0 / \partial Y) < 0$ ということになる。すなわち、共存相内の濃化溶鋼の密度が温度の上昇に伴つて増加する場合 ($(\partial \rho / \partial T) > 0$) には、 $(\partial T_0 / \partial Y) < 0$ の上面冷却条件によつて ξ が正となり、遂に、 $(\partial \rho / \partial T) < 0$ の場合には、 $(\partial T_0 / \partial Y) > 0$ の下面冷却条件によつて ξ が正になつて、系は安定になること

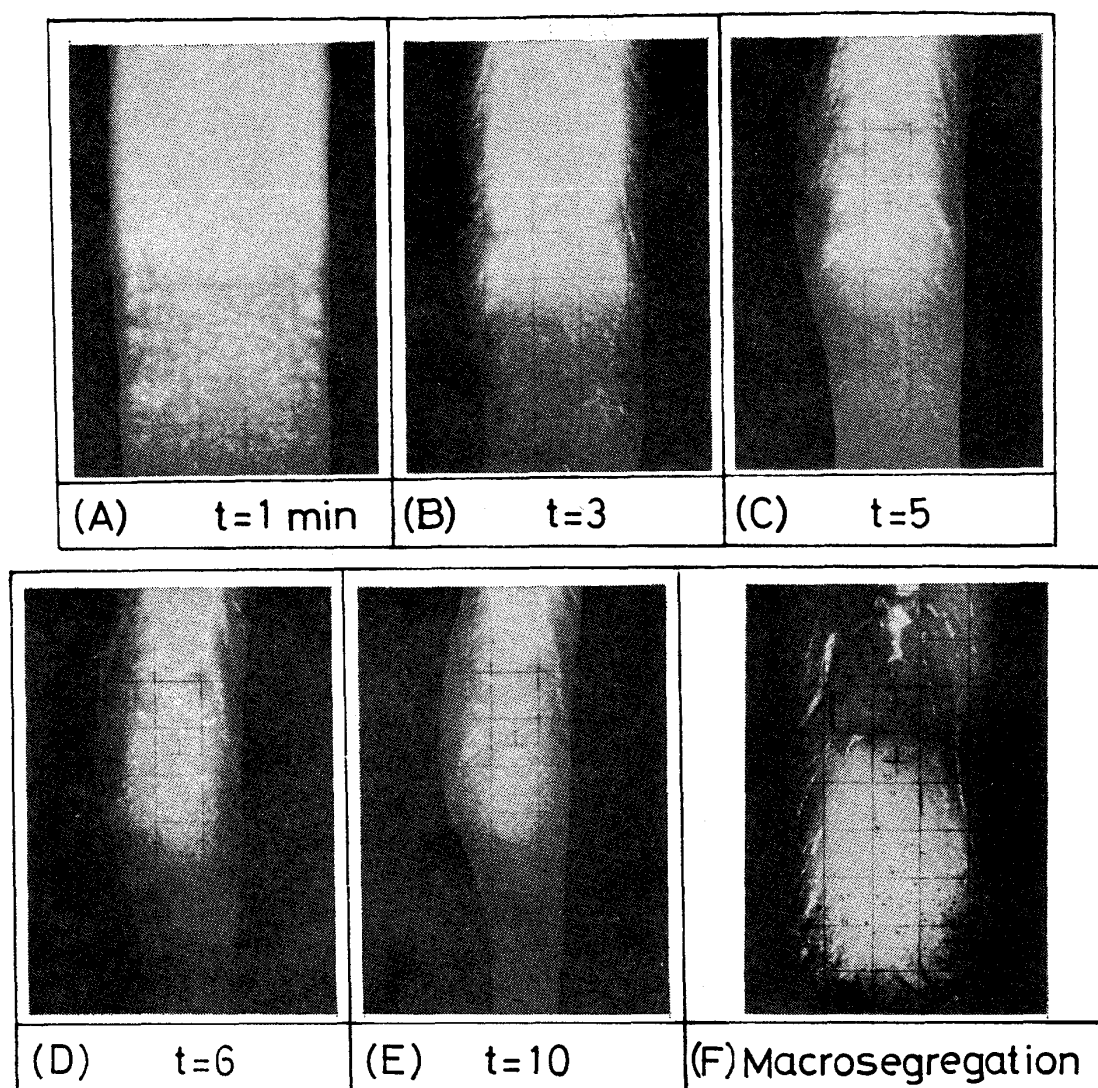


Photo. 4. Channel-type segregation in the mushy zone observed by cooling from the side walls of a mold. (coolant : liquid nitrogen)

が推定される。

一般に、普通造塊（側面からの冷却を伴う場合）で、チャンネル型マクロ偏析が生成されるのは、 $(\partial \rho / \partial T) > 0$ の場合（前報⁵⁾ 参照）であるから、その際には側面断熱で上面から冷却すればチャンネル型の偏析は生成しないことになる。

(ii) $\xi < 0$ の時

(27)式から、 $t \rightarrow \infty$ で $T' \rightarrow \infty$ となり、この場合、外乱は発散し、系は不安定となる。そして、このことはマクロ偏析を誘発する可能性があることを示唆するものである。すなわち、この場合、外乱の増加速度が速ければ偏析につながり、その速度が遅ければマクロ偏析に至る前に凝固が完了して偏析の生成がないことになる。外乱の増加速度を規定する無次元数は、(27)式から $(\xi \lambda t_p)$ であることがわかる。そして、これは次のようにも表現できる。

$$\xi \lambda t_p = \{kg\beta S_{II}(\partial T_o / \partial Y) / (\mu / \rho)^2\} / \{\rho V S_{II} / \mu\} = (G'_r / Re) / 2 \dots \dots \dots (29)$$

ただし、 $V = S_{II} / 2t_p$: 部分凝固速度、 t_p : 部分凝固時間である。

3. 実験方法および結果

本実験に使用した溶液は 40%(wt) の塩化アンモニウム水溶液であり、Fig. 1 に示した H_2O-NH_4Cl 系状態図からわかるように、初晶として塩化アンモニウムが析出する。この溶液を $90^\circ C$ に加熱して二次元の透明塩化ビニル製の鑄型 ($5 \times 15 \times 1 cm^3$) 内へ注入する。上面から冷却する場合には、側面を塩化ビニル板で断熱しておき、注入後ただちに、液体窒素で冷却した冷却槽を上面に接触させた。下面から冷却する場合は、溶液の下面から液体窒素で冷却した。なお、同じ大きさの鑄型の両側面にエチルアルコールとドライアイスあるいは液体窒素

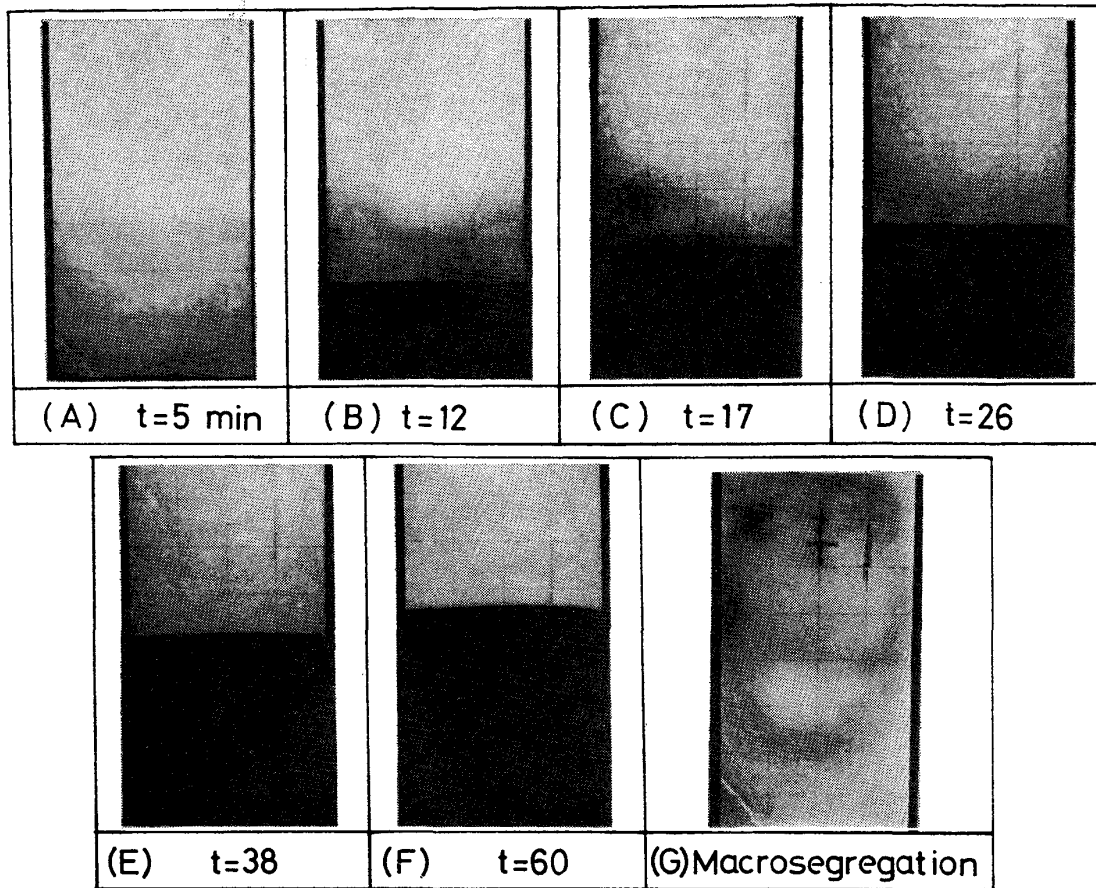


Photo. 5. Transitional freezing in the mushy zone observed by cooling from the bottom of a mold. (coolant : liquid nitrogen)

を装入した冷却槽を接解させ、上面と側面から同時に冷却する実験を行なった。

凝固の進行中、逆V偏析の生成過程の推移を鋳型背面からの透過光によつて写真撮影した。また、凝固完了後冷却槽内の冷却剤を除去した後、撮影用ランプによつて背面から全面にわたつてほぼ均一に加熱すると、水の濃化部から優先的に溶解し、マクロ偏析の分布が観察できるが、これを透過光によつて撮影した。

実験は、(Ⅰ)上面から液体窒素で冷却する場合、(Ⅱ)上面から液体窒素、側面からエチルアルコールとドライアイスで冷却する場合、(Ⅲ)側面からエチルアルコールとドライアイスで冷却する場合、(Ⅳ)側面から液体窒素で冷却する場合、(Ⅴ)下面から液体窒素で冷却する場合の5種類の実験を行なった。

Photo. 1 に、実験(Ⅰ)の凝固進行中の Photo. (A)～(E)および凝固完了後に均一に加熱して溶解させた時の Photo. (F)を示す。上部の黒く映っている部分が固相で、底部の灰色の部分が共存相領域である。各写真の下に凝固経過時間を示した。上面から冷却する場合には、凝固進行中および凝固完了後の写真でいずれもチャンネル

型マクロ偏析は見られない。これは、先の理論解析からも明らかである。なお、この場合、Photo. (F)に見られるようにチャンネル型ではないがバンド状の偏析帯の生成があつた。Photo. (F)で、左側の壁にそつて見られる白い箇所は加熱がかならずしも均一でなかつたために生じたものであり、偏析ではない。

Photo. 2 には、実験(Ⅱ)の写真を示す。Photo. (B)～(D)では側壁から発達する固相前面に現われた小さなチャンネルが時間経過に伴つて連結したり、あるいは合体したりして大きなチャンネルへ発達してゆく過程が見られる。これらの太いチャンネルは Photo. (E), (F)に見られるように、前進してくる固相面によつて捕捉され、固相内に固定されて、成長が停止する。凝固完了後の Photo. (G)のチャンネルの形状および位置は、固相内に捕えられる直前のチャンネルのそれらと正確に一致していることがわかる。

Photo. 3 には、実験(Ⅲ)の写真を示す。実験(Ⅱ)の場合とほぼ同様なチャンネルの発達状況が認められるが、この場合には、上面からの冷却がないため、チャンネルの発達は実験(Ⅱ)の場合よりも顕著である。なお、実験

(Ⅲ)のように、側壁から冷却する場合、観察に基づいて共存相内の流れを示すと、Fig. 2 の矢印のようになる⁵⁾。

Photo. 4 には、実験(Ⅳ)の写真を示す。この場合には実験(Ⅲ)より冷却能の強い液体窒素を冷却剤として使用したため、凝固速度が速くなるが、固相前面が波状になった。この理由については、チル面の清浄度の小さな差異によつて生ずるチル面の冷却速度の差異が、冷却速度が速いために顕著に現われたものと推察される。チャンネルの発達および固相面による捕捉の状況は実験(Ⅲ)の場合と同様である。なお加熱して溶解した場合のPhoto. (F)の中央下部に見られる白い部分は、加熱が均一でなかったため生じたもので偏析ではない。

Photo. 5 には、実験(Ⅴ)の写真を示す。この場合にはPhoto. (A)と(G)に、底部から左方に斜め方向に伸びている一本の偏析線が見られる以外は、実験(Ⅰ)とほぼ同様であり、偏析線を含まない凝固相が得られている。これは、解析結果からも予測されるように、不安定現象の発達があまり速くなかつたため、顕著な偏析線が現われなかつたものと推察される。しかし、本質的に安定な実験(Ⅰ)の場合とは異なり、この場合には、軽微な偏析線が生成されたものと思われる。

実験(Ⅰ)～(Ⅴ)を通じて、側面からの冷却を伴う場合には、偏析線がよく発達するが、側面を断熱して、上面あるいは下面から冷却する場合には、ほとんど偏析線が見られない。なお、このことは、不安定現象の解析結果と符号するものである。

側面からの冷却がある場合には、凝固完了までの時間はいずれも 25 min 前後であるのに比べて、側面を断熱して上面だけあるいは、下面だけから冷却する場合には凝固完了時間が著しく長く(約 300 min) なつた。これは、冷却面の面積の差異にもよるが、共存相および液相内での対流が大きく影響しているものと考えられる。すなわち、側面からの冷却を伴う場合には、内部に対流が引き起こされて冷却が促進されるが、側面を断熱した場合には、理論解析からも明らかなように、自然対流が誘発されないために冷却が促進されないことになる。

4. 結 言

前報⁵⁾のマクロ偏析の数学的モデルを拡張し、そのモデルに基づいて、鋼塊のチャンネル型マクロ偏析の生起につながる不安定現象についての理論解析を行ない、解析結果の妥当性をモデル実験によつて確かめた。その結果、次のことが明らかとなつた。

(1) 側面を断熱して、上面から冷却する場合には、チャンネル型マクロ偏析は生成しない。

(2) 側面を断熱して、下面から冷却する場合には、チャンネル型マクロ偏析は、外乱の発達が速ければ顕著になり、遅ければ軽微なものとなる。

(3) 側面から冷却する場合には、合金元素を添加することによつて、濃化溶鋼の密度の温度依存性を小さくするようにすれば、チャンネル型マクロ偏析の生成を抑制することが可能である。

記 号

C : 濃度	(% (wt))
c_p : 比熱	(cal/g·°C)
D : 拡散係数	(cm ² /sec)
G' : 修正グラスホフ数 $= kg\beta S_{II}^2 (\partial T_o / \partial Y) / (\mu / \rho)^2$	(—)
g : 重力加速度	(cm/sec ²)
ΔH : 融解に伴うエンタルピー変化	(cal/g)
k : 透過率	(cm ²)
K : 実効分配係数	(—)
l : 代表長さ	(cm)
m : 液相線の傾き	(°C/% (wt))
P : 圧力	(g/cm·sec ²)
Re : レイノルズ数 $= S_{II} V \rho / \mu$	(—)
S_p : 容積比表面積	(cm ² /cm ³)
S_{II} : デンドライト・アーム・スペーシング	(cm)
T : 温度	(°C)
T' : 温度の微小変動	(°C)
T'_i : 温度の微小変動の初期値	(°C)
T_m : 純物質の融点	(°C)
T_o : 外乱が入らない時の温度	(°C)
t : 経過時間	(sec)
t_p : 部分凝固時間	(sec)
u : X方向の速度成分	(cm/sec)
u' : X方向の速度変動	(cm/sec)
V : 部分凝固速度	(cm/sec)
v : Y方向の速度成分	(cm/sec)
v' : Y方向の速度変動	(cm/sec)
X : 水平方向距離	(cm)
Y : 垂直方向距離	(cm)
β : 飽和溶液の体膨張係数	(1/°C)
$\delta(Y)$: デルタ関数	(—)
ε : 液相分率	(—)
κ : 熱伝導度	(cal/cm·sec·°C)
λ : 熱拡散係数 $= \kappa / c_p \rho$	(cm ² ·sec)
μ : 粘性係数	(g/cm·sec)
ρ : 密度	(g/cm ³)
ϕ : 流れの関数	(cm ² /sec)

文 献

- 1) 萩原 巖, 高橋忠義: 鉄と鋼, 53 (1967) 1, p. 27
- 2) 成田貴一, 谷口政行: 鉄と鋼, 56 (1970) 2, p. 212
- 3) R. MEHRABIAN, M. KEANE, and M. C. FLEMINGS: Met. Trans, 1 (1970) 5, p. 1209
- 4) M. C. FLEMINGS: Scand. J. Met., 5

- (1976) 1, p. 1
- 5) 浅井滋生, 佐原崇彦, 鞭 巖: 鉄と鋼, 63 (1977) 9, p. 1512
- 6) 鈴木是明: 学振 19 委-9919 (1976)
- 7) *H. S. CARSLAW and J. C. GEAGER: Conduction of Heat in Solid*, 2nd ed. (1959), p. 33, p. 53 [Oxford at Clarendon Press]
- 8) 化工協会編: 化学工学便覧, 改訂三版(1968), p. 923, [丸善]
- 9) *P. C. CARMAN: Flow of Gases through Porous Media*, (1956), p. 13, [Butterworth, London]
- 10) *R. J. McDONALD and J. D. HUNT: Trans. AIME*, 245(1969), p. 1993
- 11) 高橋忠義, 工藤昌行: 学振 19 委-9949 (1976)
- 12) 森 信幸, 大城桂作, 松田公扶: 日本金属学会講演概要 1975 年 4 月, p. 198
-