

またリム層が薄いため表面性状が劣る。下注材は耐火物系統の介在物を心配したが、かようなものは全然みられなかった。

当所の場合、造塊設備は下注を主としているので、下注法の利点である良好な表面性状を保持すると共に、鑄込速度の検討によつて内質の向上をはかっている。

669.14-412:621.746.628
(90) 凝固過程における濃度分布

北海道大学理学部

63090

丹羽貴知蔵・下地光雄・○新明正弘

Solute Distribution during

Solidification Process. 458~459

Dr. Kichizo NIWA, Dr. Mitsuo SHIMOJI and Masahiro SHINMEI.

I. 緒 言

鉄鋼中の非金属介在物や各種成分の濃度偏析の問題を取り扱う場合、最も基本的な立場から凝固過程を解析することが極めて重要である。近時半導体関係の分野ではこうした凝固過程の理論的解析も格段の進歩を遂げつつある。しかし半導体の製造では対象とする溶質の量が極めて少量で、凝固過程では溶質相互間の相関を一応無視しても差し支えなく、また凝固条件も人為的に極めて正確に制御され、非常に単純化された状態の変化である。したがつて溶質の量も多く、条件も簡単でない鉄鋼の凝固過程には、もつと一般化された理論的解析が必要となる。以下の議論はこのような立場にたつ解析の第一段階である。

II. 濃度分布の基本式

最も簡単なモデルとして一方向から凝固が進行する場合を考える。すなわち、①液相 bulk 中の溶質濃度は一様、また凝固完了後の固相中の拡散は考慮しない。②固-液界面が凝固の進行方向に対して垂直。③蒸発およびガス生成によつて系外に逸散する溶質量が無視できるということを仮定する。そこで固相および液相中の溶質のモル濃度を C_X^S, C_X^L 、液相中の溶質の原子数を N_X 、固化した際の試料全体の長さを H 、固相部分の長さを h_s 、液相部分のそれを h_L 、また固相の単位の体積当りの全原子数を ΣN^S 、液相のそれを ΣN^L とする。いま dh_s なる長さの固相ができて、 $|dN_X|$ だけの溶質が液相から失われ、固相に入るとすれば

$C_X^S \cdot (A dh_s) \cdot \Sigma N^S = -dN_X$ (1)

なる関係が得られる。ここで A は試料の断面積である。また液相 bulk 中の濃度は一様であるから、次のように表わされる。

$C_X^L \cdot (A dh_L) \cdot \Sigma N^L = N_X$ (2)

一方液相が固化しても原子数は変わらないから次式を得る。

$(A h_L) \cdot \Sigma N^L = \{A(H - h_s)\} \cdot \Sigma N^S$ (3)

実際の分配係数を $K_X \equiv C_X^S / C_X^L$ で定義して (1), (2) (3) 式より

$K_X - 1 = (1 - H/h_s) d \ln C_X^L / d \ln h_s$ (4)

を得る。この K_X は平衡分配係数 K^* と必ずしも等しくはない。(4)式は凝固の進行につれて、液相中の溶質濃度が如何に変化するかを示す基本的な微分方程式である。特別の場合として K_X が全凝固過程中一定とみなせる場合は、(4)式は容易に積分され、

$C_X^S = K_X C_X^L(0) (1 - h_s/H)^{K_X - 1}$ (5)

を得る。ここで $C_X^L(0)$ は試料全体が溶けているときの溶質濃度である。(5)式は PFANN¹⁾ によつて与えられた式であるが、鉄鋼の凝固現象に対しては、溶質間の相互作用、凝固速度の時間的変化などによつて、 K_X 一定の条件が必ずしも満足されなくなる。そのときは基本式の(4)式にたちもどつて、 K_X の函数形を時確化した上で、改めて解を求める必要がある。

III. 凝固速度と分配係数

そこで先ず K_X と K_X^* の関係を考える。これには BURTON, PRIM, SLICHTER²⁾ による解析をそのまま使う。すなわち固-液界面の液相中には溶質の濃度勾配が存在し、溶質の移動に関する連続の方程式に定常状態を想定して

$D_X \partial^2 C_X / \partial x^2 - u \partial C_X / \partial x = 0$ (6)

を解く。ここで D_X は溶質の拡散係数、 u は凝固速度である。境界条件としては

$x = h_s$ のとき

$(C_X^{L0} - C_X^S)u - D_X dC_X/dx = 0$ (7)

$x \geq h_s + \sigma$ のとき $C_X = C_X^L$ (8)

をとる。ここで σ は拡散層の厚さである。凝固速度 u が一定の場合 (7), (8) の条件の下で (6) 式は、

$(C_X^{L0} - C_X^S) / (C_X^L - C_X^S) = \exp(u\sigma / D_X)$ (9)

なる解を与える。界面で平衡が成立しているとする、 $K_X^* = C_X^S / C_X^{L0}$ となるので、(9)式は

$K_X = K_X^* / \{K_X^* + (1 - K_X^*) \exp(-u\sigma / D_X)\}$ (10)

と書ける。急冷の条件 ($u = \infty$) では (10) 式より $K_X = 1$ で液相の濃度がそのまま固相の濃度となるが、理想的徐冷 ($u = 0$) では $K = K^*$ となつて、平衡論から予測される濃度を示すことになる。

IV. 凝固速度の変化の影響

ところで鉄鋼の凝固過程の場合、その凝固速度は場所により異なるいわゆる自然凝固の形式をとることが多い。そこで例えば LIGHTFOOT³⁾ によつて見出された実験式を用いると、凝固速度は、 α^2 を定数として

$u = dh_s/dt = 1/2\alpha^2/h_s$ (11)

で表わされる。この場合でも極めて初期の凝固を除いて (9), (10) 式はそのまま使用しても差しつかえない。

いま (11) 式を (10) 式に代入し、基本微分方程式 (4) を解くことにすると、

$\ln \frac{C_X^L}{C_X^L(0)} \int_0^{h_s} \frac{\exp(-A/s) ds}{\{B + \exp(-A/h_s)\} (H - h_s)}$ (12)

となる。ただし $A \equiv \alpha^2 \sigma / D_X$, $B \equiv K_X^* / (1 - K_X^*)$ である。計算の結果、

$\ln \frac{C_X^L}{C_X^L(0)} = \sum_{n=1}^{\infty} \left[-\left(\frac{-1}{B}\right)^n \right] \{E_i(y_m)\}$

$$\left. \frac{A \exp(-nA/H)}{H} E_i(Y_n) \right\} \dots\dots\dots (13)$$

ここで $y_n = nA/h_s$, $Y_n = nA(h_s^{-1} - H^{-1})$, さらに $E_i(y)$ は積分指数函数である. これより (5) 式に対応して次式を得る.

$$\ln \frac{C_x^s}{C_x^L(0)} = \ln \frac{B}{B + \exp(-A/h_s)} - \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{-1}{B} \right)^n \left\{ E_i(y_n) - \frac{A \exp(-nA/H)}{H} E_i(Y_n) \right\} \dots\dots\dots (14)$$

これが凝固速度が変化する場合の濃度分布を与える式である.

V. 溶質間相互作用の影響

次に溶質の濃度が増加して相関効果が現われる場合を考える. 最も直接に影響のあるのは K_x^* である. すなわち熱力学的計算を行なうと

$$K_x^* = K_{x0}^* (1 + a_2 C_x^L + \frac{(a_2 C_x^L)^2}{2} + \dots\dots) \dots (15)$$

と書ける. ここで K_{x0}^* は HENRY の法則の成立する範囲での平衡分配係数, a_2 はそのずれを示す定数である. a_2 の一次項までを考慮した (15) 式を基本方程式 (4) に入れ, C_x^s を求めると次式のように計算できる.

$$C_x^s = \frac{1}{4K_{x0}^* a_2} \left[K_{x0}^* + \frac{2K_{x0}^* a_2 (1 - K_{x0}^*)}{a_2 K_{x0}^* \{1 - g(h_s/H)\} - y} \left(1 - \frac{h_s}{H} \right) K_x^* - 1 \right] \dots\dots\dots (16)$$

ただし $y \equiv (K_{x0}^* a_2 C_x^L(0) + K_{x0}^* - 1) / C_x^L(0)$ これは溶質間の相関によつて HENRY の法則からはずれる場合の濃度分布を与える式である.

ここで新たに得られた式 (14) および (16) 式についての具体的な計算例を Fig. 1, 2 に示す. (14) 式では, DUFLOT と RICHARD⁴⁾ の実測結果より $\alpha^2 = 0.1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ とし, また $\sigma/D_x = 10^3 \text{ cm}^2 \text{ s}$, $H = 50 \text{ cm}$ として $K_x^* = 0.5$ および 2.0 の二つの場合について計算した. また (16) 式の計算例では Fe-C 2 元系の炭素の活量

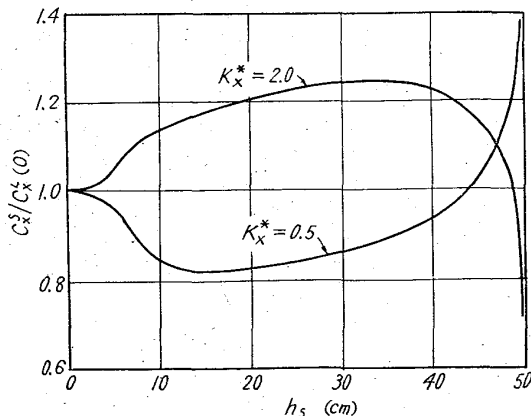


Fig. 1. Solute distribution after natural freezing. (calculated using eq. (14); where $H = 50 \text{ cm}$ and $A = 10 \text{ cm}$ are adopted)

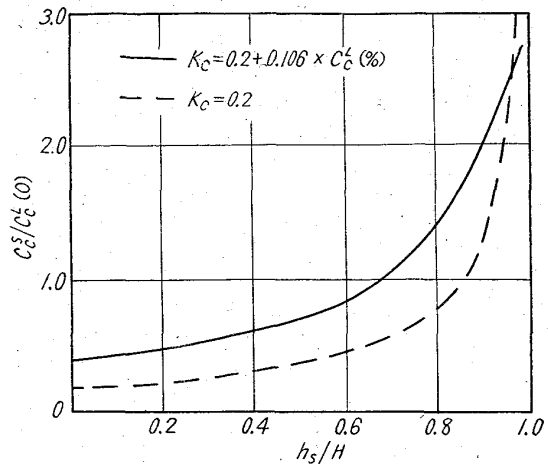


Fig. 2. Carbon distribution after freezing at a constant rate. (Solid curve is obtained from Eq. (16) and dashed curve, from Eq. (5))

に対する RIST と CHIPMAN⁵⁾ の測定結果を用いて, $a_2 \cong 0.53$, また FISCHER, et al⁶⁾ の編集値より $K_{x0}^* = 0.2$ として計算してある.

文 献

- 1) PFANN, G. W.: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 194 (1952) p. 747
- 2) BURTON, J. A., PRIM, R. C., and SLICHTER, W. P.: J. Chem. Phys. 21 (1953), p. 1987
- 3) LIGHTFOOT, N. H. M.: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 119, (1929), p. 364
- 4) DUFLOT, J. and RICHARD, A.: Rev. mét, 51 (1953), p. 523
- 5) RIST, A. and CHIPMAN, J.: "Physical Chemistry of Steelmaking", John Wiley and Sons, Inc., New York (1956)
- 6) FISCHER, A. W., SPITZER, H. and HISHINUMA, M.: Archiv. Eisenhüttenwesen, 31 (1960), p. 365

669,14-412:621,746,628:620,192
 (91) 凝固速度と偏析との関係について 43
 の予備的実験結果 6309/

(鋼塊の凝固に関する研究-I)
 日本製鋼所室蘭製作所 459~461
 前川静弥・中川義隆・百瀬昭次

Results of Preliminary Experiments on the Relation between Solidifying Rate and Segregation.

Dr. Shizuya MAEKAWA,
 Dr. Yoshitaka NAKAGAWA and Akitsugu MOMOSE.

I. 緒 言

鋼塊が大型になると凝固速度が著しく遅くなるので凝固過程中残存溶鋼に溶質原子の濃化が著しく進行し鋼塊内部に偏析を生ずる. この濃化現象はいわゆる単なる偏析のみならずその条件のいかんによつては介在物を生成