

技術資料

凝固と偏析の理論*

丹羽 貴知 蔵**

Theory of Solidification and Segregation

Kichizo Niwa

1. 緒 言

金属の凝固を論じる場合、液体および固体についての完全な解明が必要とされることは論をまたない。しかしながら液体の構造については種々の研究¹⁾があるにもかかわらず、まだ不十分な点が多い。そのため凝固の理論も完成されたものとはいえない。

一般に金属材料を製造する場合、その素材は必ずといってよいほど液体状態を経て、すなわち凝固過程を通じて造られるのであるから、液体の性状と凝固過程が明らかにされるならば、おそらくは技術的に大革新がもたらされるであろう。鋼材の製造を例にとるならば、長年多くの研究者がその研究と取り組んで、なおかつ確固とした定説がないと考えられる非金属介在物の成因、挙動、性質などを明らかにすることができるであろう²⁾。ここに凝固過程研究の1つの意義があると考えられる。

凝固現象は物質移動、熱移動の両面から解析されている。本稿では凝固現象の基本的問題をいくつかの成書³⁾⁴⁾⁵⁾にしたがつて解説し、つづいて著者の研究室での偏析に関する研究⁶⁾⁷⁾⁸⁾について述べる。

凝固現象には解明される必要のある命題が数多く存在するが、なんといつても一番重要であり、工業的にも隘路となつているのは偏析の問題である。偏析現象は単純な物質移動による濃度偏析のみで説明できるものではなく、温度勾配、核生成、結晶成長などと複雑にからみあつて生起される現象であり、未解明のことが多い。したがつて単純なモデルについての解析から始めていくことが重要である。

2. 凝固に関する基礎理論

2.1 凝固現象と固体、液体の性質

凝固現象は液体から固体が成長する過程であるから、固体と液体とが1気圧下で共存する平衡温度 T_f が融点として定義されている。融点はほとんど定数として扱つてよいが(2-1)式で示されるCLAPEYRONの式にしたがつて、圧力によつてわずかに変化する。

$$\Delta T / \Delta P = T_f (V_2 - V_1) / L_G \dots \dots \dots (2-1)$$

ここで ΔT は融点の変化、 ΔP は圧力の変化、 V_2 、 V_1 は固体、液体 1g の体積、 L_G は 1g あたりの融解の潜熱である。

固体と液体の間で一番顕著に変化するはその流動性である。液体は外部からの応力に応じて形を変える。一

方固体では弾性変形などを示す。凝固を論じる場合、この変化は必ずしも重要ではなく、むしろ融解の潜熱が大切である。固体が溶融点において同温度の液体になる場合、熱が加えられる必要があり、これが融解の潜熱である。この潜熱は原子または分子の熱振動エネルギーを増大させるものではなく、一般により高いポテンシャル・エネルギーの位置に原子を移動させるために使われる。また、これにつづ重要な違いに密度の変化がある。これは構造の差異としてつぎのように理解される。固体ではたとえば面心立方晶、ちゆう密六方晶、体心立方晶などの場合、原子がちゆう密充てんかそれに近い構造をもっている。一方液体では原子数自体は固体と変わらないがその充てんのされ方が無秩序となるためより大きな体積を必要とし固体より低い密度をもつようになる。例外的存在として結晶構造がちゆう密充てんに近い構造の元素では固体より液体が高い密度を有するものがある。

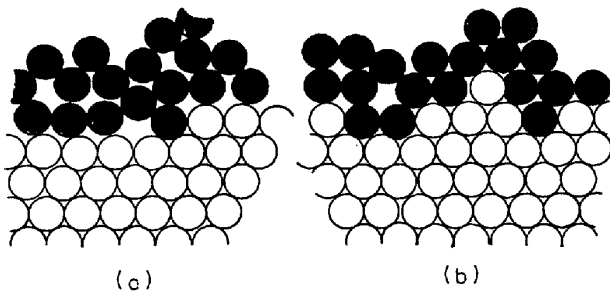
さらに、固体と液体の構造について準結晶模型の取扱いかから論じる。例として面心立方晶に属する銅の場合を考える。銅の融解熱は 3.1 kcal/mole であり、その蒸発熱 80 kcal/mole と比較してわずかに1/25にすぎない。面心立方晶は 12 個の最隣接原子を有し、蒸発熱はこのすべての結合を切るエネルギーに相当し、融解熱は6結合を切るエネルギーに相当すると考えられる。ところが前述のデータから考えると、融解に際しては固体における結合の 1/25 が切れるか、またはわずか4%しか低くない結合エネルギーをもつ結合に変わるかどうかである。これは後者であると考えられるが、ただ液体では最隣接原子間の距離も結合エネルギーも等しくないで、これらの平均値を考える必要がある。

2.2 固体、液体の界面

固体、液体の接触界面が第1図に示されるように、原子的平滑面であるのか、凹凸面であるのかはきわめて興味深い問題である。BURTON ら⁹⁾はその蒸気や飽和溶液と接触する多くの結晶が平滑面をもつことを理論的に示した。また実験によつてもそれが確認されたが、固体がその溶融体と接触する場合はこれと異なつてくる。それは蒸気や溶液の場合は注目する原子が稀薄な状態であるのに比して、固体、溶融体の場合はこの原子濃度が似ているためと考えられる。

* 昭和42年6月17日受付

** 北海道大学理学部 理博



第 1 図 固体液体界面の“平滑面と凹凸面”³⁾
(a) 平滑面 (b) 凹凸面

理論的にも実験的にも、結晶とその溶融体との間の界面の形状はその物質と表面の結晶学的な性質とによつて決ることが明らかにされている。多くの有機物、Ge、Siなどは溶融体から結晶が成長する界面は原子的平滑面であることがわかつている。ところが金属では厳密に結晶学的でない表面をもつ凝固が起り、かつ部分的な熱的条件によつて成長が調節される。もし界面が平滑面ならば新しい層が形成されるのに困難をともしない結晶成長は遅れる。しかし凹凸面ならば容易に結晶成長が起る。

JACKSON¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾ は接触界面が原子的平滑面なのか、凹凸面なのかを決めるために、原子的平滑面に無秩序に原子が加えられた時の自由エネルギーの変化を論じた。この場合表面自由エネルギーの変化は (2-2) 式ようになる。

$$\Delta F_S = -\Delta E_0 - \Delta E_1 + T\Delta S_0 - T\Delta S_1 - P\Delta V \quad (2-2)$$

ここで ΔE_0 は液体から界面に N_A 個の単独原子が加えられたことによるエネルギーの減少、 ΔE_1 は界面に他の原子が存在することによる N_A 原子のエネルギーの平均の減少、 ΔS_0 は固体と液体のエントロピーの差、 ΔS_1 は界面にある N_A 原子の配置の無秩序の度合に相当するエントロピー、 $P\Delta V$ は変態の体積変化による項を表わす。

JACKSON は完成された面の上の 1 原子面の上に結晶の一部としての原子が存在し得る場合を考えた。 L_0 を原子当りの凝固による内部エネルギー変化、 η_0 を界面の単独原子についての実在最隣接原子の数、 v を同じ構造の結晶内部の最隣接原子の数、 N_A を界面の原子の数とすると、

$$\Delta E_0 = 2L_0(\eta_0/v)N_A \quad (2-3)$$

と表わせる。さらに界面の可能な格子点の数を N とすれば N_A/N はその最隣接格子点の満されている度合を示す。もし界面の最隣接格子点の数を η_1 とするならばつぎを得る。

$$\Delta E_1 = (L_0\eta_1/v)(N_A^2/N) \quad (2-4)$$

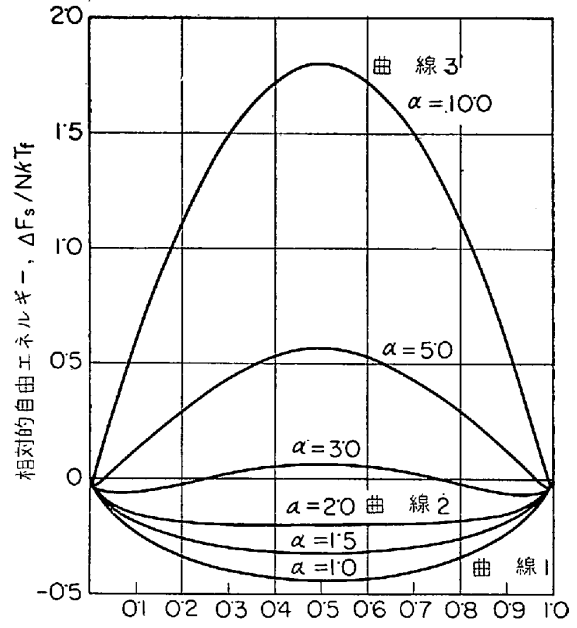
$$\Delta S_0 = (L_A/T_f)N_A \quad (2-5)$$

L_A は原子当りの融解の潜熱であり、 L_A/T_f は原子当りの融解のエントロピーである。

N_A 原子が N 格子点に無秩序に配置するとするとその配置の確率 W は (2-6) 式となる。

$$W = \frac{N!}{N_A!(N-N_A)!} \quad (2-6)$$

Stirling の近似と Boltzmann の関係を用いて、



第 2 図 最隣接格子点の満されている割合による界面の自由エネルギーの変化⁴⁾

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= k \ln W \\ &= k N \ln [N/(N-N_A)] + k N_A \ln [(N-N_A)/N_A] \quad (2-7) \end{aligned}$$

となる。

$L=L_0+kT_f$ として (2-8) 式を得る。

$$\begin{aligned} \Delta F_S/NkT_f &= \alpha N_A(N-N_A)/N^2 - \ln [N/(N-N_A)] \\ &\quad - (N_A/N) \ln [(N-N_A)/N_A] \quad (2-8) \end{aligned}$$

ここで $\alpha = (L_0/kT_f)(\eta_1/v)$ である。この (2-8) 式が F_S の変化と N_A/N と α の間の関係式である。これを種々の α に対して図示したのが第 2 図である。 α が 2 以下の場合には、 $N_A/N=0.5$ のとき $\Delta F_S/NkT_f$ が最小となる。すなわち、格子点が半分満たされたとき、自由エネルギーが最低となるのであつて、平衡の形状として原子的凹凸面が与えられる。第 2 図の曲線 1 の場合がこれに相当する。これに対して曲線 3 の場合は、ごく僅かの原子が界面に存在するか、またはごく僅かの原子が完成された原子面から失われたときに自由エネルギーが最低となるのであつて、これは原子的平滑面に相当する。このようにパラメーター α が界面の構造を左右するのであるが、金属の液体からの凝固を考える場合は $\alpha < 2$ であつて、固体、液体の接触界面は原子的凹凸面でなければならない。

以上の JACKSON の考えに対して、CAHN¹³⁾ は異なる見解を示した。CAHN は接触界面が単原子層か多原子層かの議論は重要でないこと、また接触界面上のく動力の効果をぬきにして成長機構を論じることではできないことを示した。すなわち、ステップの横方向への拡張か、原子面の法線方向への前進かはく動力によつて決るのである。CAHN は原子面とさらにその上にできるであろう不完全な原子層の間のステップが整つて切り立っている場合は成長はステップの横方向への拡張になるが、不ぞろいでなだらかな階段状になつている場合はみかさ

れるべき空格子点がたくさんあるので成長は接触界面の法線方向へ進むことを示した。後者の場合が典型的な高い凝固のく動力をもつ例である。この説は界面が完全な原子的平滑面と完全な原子的凹凸面との間に連続的な界面形状の移り変りの可能性があることを示すもので、その基準は物質にもよるが、く動力によつて左右されるというのである。

JACKSON の解析は部分的にみちた単原子層を考えているが、CAHN の考えはもつと多原子層にまで拡張して接触界面を考えているのである。

2.3 凝固速度と凝固の機構

結晶の成長を左右する因子として、(1)固体の新しい層のできる速度、(2)凝固前面での不純物の濃化または熱の停滞がある。これらが結晶の形、成長速度を支配する。

結晶成長の基本的な形はつぎのようなものである。

(a) 拡散が左右する成長

凝固前面で発生した潜熱および濃化不純物が界面から去る速度が成長を支配する。たとえば凝固面が温度均一で進行する成長がある。この場合、潜熱の移動速度が成長速度を決める。また凝固面の形は結晶学的優先成長方向とは無関係である。

(b) 多面体成長 (等軸晶)

この成長は典型的には蒸気や稀薄溶液からの成長の場合におこる。また液体からの成長でも結晶面の成長がきわめて遅い場合に起る。この結晶成長面は原子的平滑面であつて、表面核生成または格子欠陥のたすけによつて成長する。

(c) 樹枝状成長

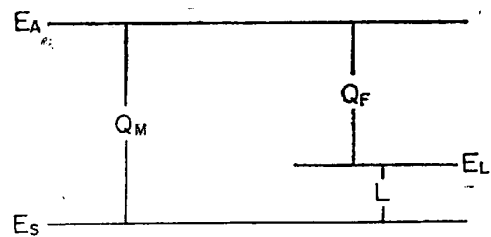
固体の生成できる過冷が与えられて、凝固樹枝状晶からの潜熱が未凝固液体へ移動する場合に起る。成長速度は潜熱の移動速度と原子が固体に加わる速度の均衡の結果から決る。この成長では全く結晶学的優先成長にしたがう結晶が得られる。

実際の結晶成長ではこれらの中間的構造のものが観察される。結晶成長についてはさらに後述する。

いずれの形の結晶成長が起るにしても、その成長速度は結晶表面に原子が加わる速度と結晶表面から原子の離れる速度の差によつて与えられるはずである。JACKSON と CHALMERS¹⁴⁾¹⁵⁾はこのように考えて成長速度をいくつかの仮定のもとに求めた。凝固や溶融には通らねばならない活性化状態がある。これは液体の原子の平均エネルギーよりは高いエネルギーをもつ状態である。また原子が“反復し得るステップ”の格子点を離れまた着くということ、すなわち、液体と固体の間のこれらのエネルギー変化は原子当りの潜熱に等しいとした。これらの仮定は平均としては正しいが、エネルギーの高い格子点 (配位数の低い) から離れる原子の確率を無視したわけである。

凝固過程では凝固前面でつぎの3つの条件が成立していなければならない。(1)活性化状態に原子を到達させ得るエネルギーをもつ、(2)固体、液体界面に対して法線方向の速度成分が十分大きい、(3)異なる相に空格子点がある。これらの3つの条件を考察する。

E_S を固体の原子当りの結合エネルギー、 E_A を固体か



第3図 固体液体のエネルギーおよび融解と凝固の活性化エネルギー³⁾

ら液体への変態に必要なエネルギーとする。固体、液体界面における E_A より大きいか等しいエネルギーをもつ温度 T なる原子の割合は $\exp[-(E_A - E_S)/kT]$ で与えられる。ここで $E_A - E_S$ は原子当りに必要な熱エネルギーであり、前述の表現は $\exp(-Q_M/RT)$ と書いてよい。 Q_M は溶融の活性化エネルギーをモル単位で表わしたものである。同様に界面において変態を起すに十分なエネルギーをもつ液体中の原子の割合は $\exp[-(E_A - E_L)/kT]$ または $\exp(-Q_F/RT)$ と書ける。潜熱 L は固体と液体とのエネルギーの差であるから、用いられた単位に依じて、

$$L = E_L - E_S \text{ または } Q_M - Q_F \dots\dots\dots(2-9)$$

これらの関係を第3図に示す。

もし、固体および液体における原子振動の振動数をそれぞれ ν_S, ν_L とすれば、界面で変態に必要なエネルギーをもっている原子の毎秒当りの数は溶融と凝固についてそれぞれ $\nu_S \exp(-Q_M/RT), \nu_L \exp(-Q_F/RT)$ と書ける。

固体、液体界面に対して法線方向の十分な速度成分をもち、かつ変態に十分なエネルギーをもつた原子の割合として幾何学的因子 G_M と G_F を定義する。

原子の移動によつて他の相に適当な格子点を見出し得る確率を適応係数 A_M と A_F として定義する。

以上の3つの条件を満足している毎秒当りの原子の数は溶融については $A_M G_M \nu_S \exp(-Q_M/RT)$ と書くことができ、凝固については $A_F G_F \nu_L \exp(-Q_F/RT)$ となる。

毎秒界面の単位面積当りを横切る原子の数を N_S および N_L とすれば、凝固と溶融の速度 U_F と U_M はそれぞれつぎのように表現できる。

$$U_F = N_L A_F G_F \nu_L \exp(-Q_F/RT) \dots\dots\dots(2-10)$$

$$U_M = N_S A_M G_M \nu_S \exp(-Q_M/RT) \dots\dots\dots(2-11)$$

この2つの過程は同時に独立に起る。これらの速度は温度によつて第4図のように変化する。 T_f において、 $U_F = U_M$ であり、 T_f 以上で $U_F < U_M$ でありまた T_f 以下で $U_F > U_M$ である。

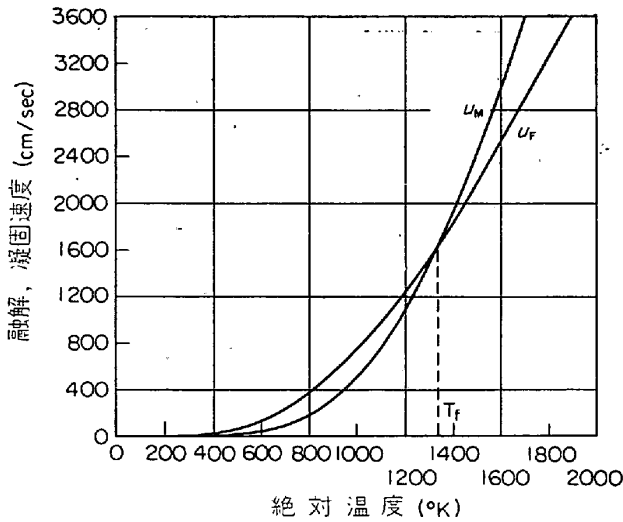
観察される正味の凝固速度は

$$\begin{aligned} \bar{U} &= U_F - U_M \\ &= N_L A_F G_F \nu_L \exp(-Q_F/RT) \\ &\quad - N_S A_M G_M \nu_S \exp(-Q_M/RT) \dots\dots\dots(2-12) \end{aligned}$$

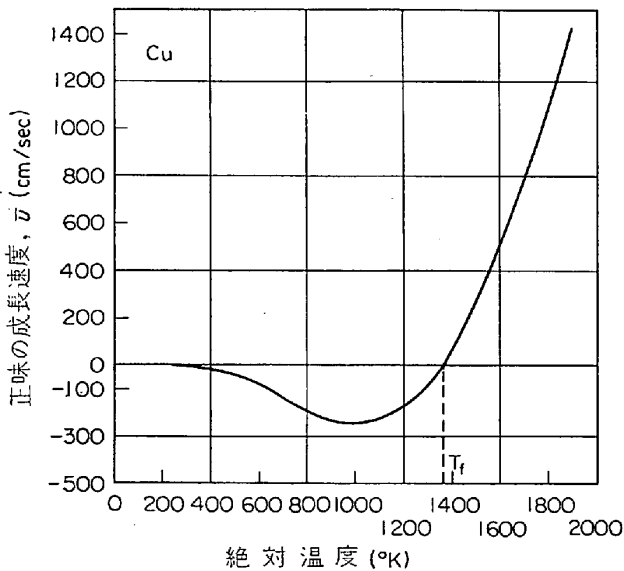
と最くことができ、第5図のようになる。また、融点では

$$\exp\left(\frac{Q_M - Q_F}{RT_f}\right) = \frac{A_M G_M N_S \nu_S}{A_F G_F N_L \nu_L} \dots\dots\dots(2-13)$$

であり、 $Q_M - Q_F = L$ であるから、(2-14) 式のように



第4図 Cu についての融解と凝固速度の温度による変化¹⁵⁾.



第5図 正味の融解凝固速度の温度による変化¹⁶⁾.

なる

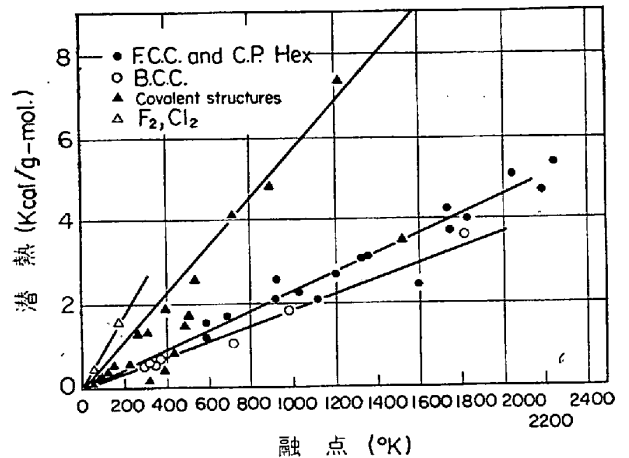
$$\frac{L}{RT_f} = \ln \frac{A_M G_M N_S \nu_S}{A_F G_F N_L \nu_L} \dots\dots\dots (2-14)$$

固体、液体界面が平面である場合には G_M と G_F は近似的に等しく、 N_S と N_L もまたほとんど等しい。またこれは正しくないことであるが $\nu_S = \nu_L$ の仮定をすると (2-15) 式が得られる。

$$L/RT_f = \ln(A_M/A_F) \dots\dots\dots (2-15)$$

このように融点 T_f は溶融の潜熱に比例し、また2つの係数 A_M , A_F の比によつて決ることがわかつた。 A_M はほとんど1に近く、すべての液体金属に共通であり、 A_F は固体の結晶構造や結晶表面の結晶学的性質によつて決る。この模様は実験的にも確かめられており、第6図のようになる¹⁶⁾。

これまでに述べた凝固の過程についての議論の妥当性は結晶表面のすべての格子点加わる原子について等しく利用できるかどうか、同様にすべての原子が離れるの



第6図 融点と潜熱の間の関係¹⁶⁾.

に対して等しく自由であるかどうか、またこのような過程がある特定の場所たとえばステップのようなところから起るのかどうかというようなことから決められる。これらの疑問はもちろん界面の形状と密接に関連している。

凝固速度 \bar{U} と過冷度 (平衡からの温度のずれ) ΔT との関係が問題となる。固体、液体界面のすべての格子点加等しいと仮定すると \bar{U} は ΔT に比例する。 ΔT の小さな値については $d\bar{U}/dT$ は適応係数が定数とすると ΔT に無関係である。つぎに固体、液体界面が原子的平滑面であるとし、新しい原子層は必ず核生成過程を経てできる場合を考える。このとき、界面格子点における原子のエネルギーはみたされている最隣接原子の数に非常に強く影響される。すなわち個々の原子が到達した格子点に存続する時間はその最隣接原子の数が増せば非常に増大する。それ故、原子の到達速度が平衡値よりもいちじるしく大きく、多くの最隣接格子点加みたされる確率が高いとき各原子は安定に存在することができるので、新しい原子層ができ始める。表面核生成については後述するが KAISCHER¹⁷⁾ はその速度 U をつぎのように求めた。

$$U = (K_1/\Delta T^2) \exp(-K_2/T) \exp(-K_3/T \cdot \Delta T) \dots\dots\dots (2-16)$$

また VOLMER¹⁸⁾ はそれをつぎのように求めた。

$$U = K_1 \exp(-K_2/T) \exp(-K_3/T \cdot \Delta T) \dots\dots\dots (2-17)$$

結論として、成長速度は温度の平衡からのずれ (ΔT) に指数関数的に比例する。一般式は (2-18) 式となる。

$$\bar{U} = a \exp(-b/\Delta T) \dots\dots\dots (2-18)$$

さらに、原子の脱着がステップにおいてのみ起る場合を考える。結晶中に少くとも1つの転位が存在すれば、そのパーガース・ベクトルは結晶表面に対して法線方向の成分をもつから結晶表面には必ずステップができる。このステップは成長の間に結晶表面にうず巻をつくる。なぜならばステップ上のすべての点は (転位の出現点に非常に近いところを除いて) 等しい成長速度をもつからである。このことは HILLIG と TURNBULL¹⁹⁾ によつてつぎのように示された。うず巻のつぎの一回りとの間の距離は $1/\Delta T$ に比例し、それ故ステップの全長は直接 ΔT に比例する。また成長速度は $(\Delta T)^2$ に比例する。なぜな

らばステップの単位長さ当りの成長速度はまた ΔT に比例するからである。第四番目として CAHN は ΔT が変ると界面の状態が変わる場合を示した。

凝固界面の状態と成長の形を実験的に決めようとする事は可能と思われるが、しかし凝固の進行中に凝固界面の温度を測定することはかなり困難である。CHALMERSら²⁰⁾は実験によつて特別の \bar{U} について $d\bar{U}/dT$ を求めたが凝固界面の情報は得られなかつた。KRAMERら²¹⁾は凝固界面の温度と成長速度の関係を理論的に示した。また TILLER²²⁾は Sn と Pb では ΔT が非常に小さい時は $\bar{U} \propto (\Delta T)^2$ の関係にしたがうことを実験的に示した。このことは少なくとも非常に小さい動力の場合、界面は平滑面であり、成長はらせん転位機構にしたがうことを示している。大きく動力の場合、らせん転位機構は明りようでなくなる。

小さい動力の場合、金属は平滑な凝固界面をもつことを支持する実験がある。小さな温度勾配のもとで凝固した金属塊、時としてインゴット中にも見出される羽毛状成長がある。この結晶は平滑界面成長をしたものであり、この中の永久的ステップはらせん転位では説明できず、双晶粒界として説明される。

一方、セル構造や樹枝状晶が普通に観察されることからすると、高く動力の場合は凝固界面は凹凸面であることを強く支持する。

2.4 核生成と成長

核生成は、熱力学的考察により、屈曲界面で隔てられた液体中の固体と液体との平衡を論じることとして理解できる。固体、液体が平衡にある場合、単位面積（または体積）当りの自由エネルギーは等しい。もし固体と液体が平面で分けられるとすると両者の圧力は等しく、両者が 1 気圧の場合、自由エネルギーの等しい温度は融点 T_f となる。

もし ΔT なる過冷が与えられたとして $T_f - \Delta T$ において固体、液体の自由エネルギーの差が ΔG_p となると

$$\Delta G_p = \Delta H - \frac{T\Delta H}{T_f} = \frac{\Delta H(T_f - T)}{T_f} = \frac{-L\Delta T}{T_f} \dots\dots\dots (2-19)$$

となる。

半径 r の球形の固体の自由エネルギーの変化は体積項の $(4/3)\pi r^3 \Delta G_p$ と表面積項の $4\pi r^2 \cdot \sigma$ (σ は単位面積当りの自由エネルギー) の和として表わされる。

$$\Delta G = (4/3)\pi r^3 \Delta G_p + 4\pi r^2 \sigma \dots\dots\dots (2-20)$$

第 7 図に示すように $(4/3)\pi r^3 \Delta G_p$ は負であり、一方 $4\pi r^2 \sigma$ は常に正であるので、 ΔG は r の小さいところで正、 r の大きいところで負となる。臨界核半径 r^* はつぎのとおり求められる。

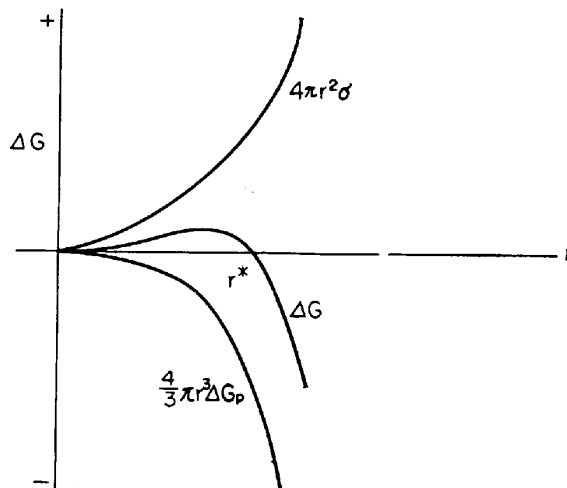
$$\begin{aligned} (\partial G / \partial r)_T &= 0 \\ 0 &= 4\pi r^2 \Delta G_p + 8\pi r \sigma \\ r^* &= -2\sigma / \Delta G_p \dots\dots\dots (2-21) \end{aligned}$$

(2-19) 式の ΔG_p の表現を用いて (2-22) 式となる。

$$r^* = 2\sigma T_f / L_G \Delta T \dots\dots\dots (2-22)$$

実際の臨界核の大きさを Cu の場合について計算すると

$$L_G = 50 \text{ cal/g} = 1.88 \times 10^{10} \text{ erg/cm}^3$$



第 7 図 球形固体の成長による自由エネルギーの変化

$$T_f = 1356^\circ\text{K}, \sigma = 1.77 \times 10^3 \text{ erg/cm}^2$$

$$r^* = 2\sigma T_f / L_G \Delta T = 2.54 \times 10^{-5} / \Delta T \text{ cm} \dots\dots\dots (2-23)$$

とあたえられる。過冷度によつて異なるが r^* は 10^{-6} cm 以下のオーダーである。

液体は平衡条件下で原子のクラスターをもっている。このクラスターの最大のものが臨界核の大きさより大きくなるような温度条件下では核生成が起る。このクラスターが臨界核以下の間は核生成は起らない。核生成が起ればこれは結晶へと成長する。要するに核生成は与えられた液体中のクラスター（核の胚芽といえる）が与えられた条件下で臨界核の大きさにどの程度達するかの確率で論じることができる。したがつて、核生成の速度はつぎのように考えられる。

TURNBULLら²³⁾は i 個の原子をもつクラスターが $i + 1$ 個の原子をもつクラスターになるために原子を受ける確率を P_+ とし、原子を失う確率を P_- とするという基礎のもとに核生成速度を計算した。平衡下で与えられた時間に 1 個の原子を受ける i 原子からできてくるクラスターの数と 1 個の原子を失うそれとは等しい。そういうクラスターの数 n_i, n_{i+1} , などで表わす。臨界核は $P_+ = P_-$ であるクラスターである。

もしすべての大きさ、すべての構造のクラスターが平衡にあると仮定すると単位体積当りの臨界核の数 n_i^* はつぎのようになる。

$$n_i^* = n \exp(-\Delta G^* / kT) \dots\dots\dots (2-24)$$

ここで ΔG^* は臨界核の過剰自由エネルギーであり $16\pi\sigma^3 / (\Delta G_p)^2$ に等しい。各臨界核が結晶に成長し、クラスターの大きさがつぎつぎに臨界核になるとすると核生成速度は小さいクラスターが臨界の大きさに達する速度によつてきまる。核生成速度 I は (2-25) 式となる。

$$I = ZS^*n_i^* \dots\dots\dots (2-25)$$

ここで Z は液体とクラスターの界面を横ぎる原子の移動速度、 S^* は臨界核の表面積である。この表現は

$$I = K_v \exp\{-(\Delta G^* - \Delta G_A) / kT\} \dots\dots\dots (2-26)$$

となる。 ΔG_A は原子が液体から固体へ移る活性化エネルギーであり、 K_v はつぎで与えられる。

$$K_v = n^*(a\sigma / 9\pi kT)^{1/2} \cdot n(kT/h) \dots\dots\dots (2-27)$$

ここで a は核の形によつて決まり、 n^* は臨界核の表面

の原子数, n は液体の単位体積当りの原子数である.

これまでの取扱いに用いた仮定は蒸気から小さな液滴を生じる場合の核生成などには十分正しいが, 液体の凝固の場合は一たんクラスター分布の平衡がくずされるとそれを回復するのに時間を必要とするからそのまま適用できない. 実際の核生成速度は(2-28)式で与えられる.

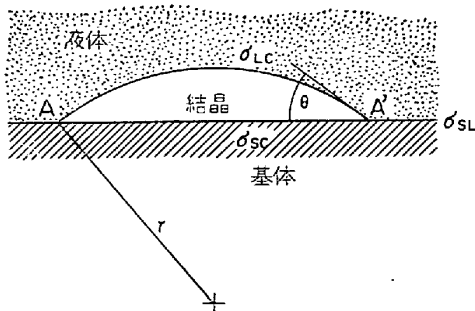
$$I = \frac{nkT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{kT}\right) \exp\left(-\frac{16\pi\sigma_{SL}^3 T_f^2}{3L^2(\Delta T)^2 kT}\right) \dots\dots\dots (2-28)$$

この核生成速度は数式からわかるように, 過冷が臨界点になるまでは非常に遅く, それから急に増大する. 金属ではこの増大は非常に速く, 実験的に核生成速度を求めることは困難であり, 核生成温度で表現するのが便利である. この核生成温度は測定するには小さすぎる速度をもつ温度と前述した非常に大きな速度をあたえる温度との間のきわめて狭い温度域を意味する. この核生成温度は (2-28) 式中に示されており, 与えられた ΔT について I が求められ, 臨界核の界面エネルギー σ_{SL} がわかるならば計算することができる.

核生成の機構としては以上のような均一核生成と種々の基体上での不均一核生成とが考えられる. 十分な過冷が与えられる場合は均一核生成も容易であるが, 一般の造塊の条件ではそう十分な過冷が与えられるとは限らず不純物も多いことを考えると不均一核生成がかなり寄与していると考えられる.

不均一核生成のクラスターの安定性はつぎのように論じられている²⁴⁾. 第8図に示されるように, 基体上にクラスターが形造られているとすると, この安定性は均一と仮定した曲率半径 r と図中の A, A' 点における接触角によつて決まる. A, A' 点が動くことによつて系の全表面自由エネルギーが不変であるとするときクラスターの外周は安定である. この条件は表面張力の水平方向成分が釣り合うとき満足される. すなわち, $\sigma_{SL}, \sigma_{SC}, \sigma_{LC}$ をそれぞれ基体と液体間, 基体と結晶間, 液体と結晶間の界面エネルギーとすると $\sigma_{SL} - \sigma_{SC} = \sigma_{LC} \cos \theta$ ならばよい.

表面エネルギーの関係 $(\sigma_{SL} - \sigma_{SC})/\sigma_{LC}$ をパラメーター m で表わすのが便利である. m は平衡接触角の余弦に等しい. m は基体の表面に結晶がひろがる傾向を示す尺度である. この傾向がいわゆる “wetting(ぬれ)” という言葉で表わされる固体表面上への液体のひろがりと同じ現象である. もし $m > 1$ ならば表面自由エネルギーは連続的に減少し, $m < -1$ ならば表面自由エネルギーは増加するのでいずれの場合も安定な接触角は存在しない.



第8図 基体上のクラスターの安定性,

い. $-1 < m < 1$ ならば安定な接触角がある.

もし m が 1 に近づくと臨界半径の核は基体がない時の核の体積より非常に小さな体積となる. 与えられた原子数のクラスターがこのような spherical cap を作る時は同体積の球よりは非常に曲率半径が大きくなる. これが基体がない時よりはある時の方が核生成の条件が満足されやすい理由である.

以上のように不均一核生成の一般的性質は解明されているが, しかし核生成物の化学的, 結晶学的, あるいは幾何学的特性がその核生成力をどのように決めるかというように細かいことはまだ明らかでない.

2.5 温度勾配と凝固の進行

結晶成長を考える場合大切な一つの因子は温度勾配である. 前述したように過冷度がその成長速度を支配している. 定常状態で一定の成長速度が示される場合は凝固の潜熱の発生とその熱の移動速度とが等しい場合である. 一般に熱の移動を考える場合つぎの3つがある.

- (1) 固体を通して潜熱が移動する.
- (2) 固体, 液体界面から液体中に潜熱が移動する.
- (3) Peltier heat として吸収される.

2.3 にも述べたように, 固体, 液体界面から固体へ熱が移動することによつて一定の過冷が与えられるような時は凝固は均一に進行する. 凝固初期に固体, 液体界面が平面であれば常にそれを持続する. もし突起を生じるなどの界面を乱す現象が起きても, 突起を生じていないところと比較して温度勾配が小さくなり, その結果熱伝導がさまたげられ凝固が遅れるため突起は消滅する.

凝固の潜熱が液体中に伝導される場合は一般に樹枝状晶ができる. 樹枝状成長については十分な理論的取扱いがなされていて定量的に説明されている.

もし液体が平衡温度以下の一定温度で冷却されていて隔絶されており熱の出入はない状態で核生成が起ると仮定すると, 凝固する固体の全量は溶融の潜熱, 比熱, 過冷度から計算することが出来る. 樹枝状成長は放出された潜熱が固体や残っている液体の温度を平衡温度まで上げるのに十分になつた時終らねばならない.

L_G を潜熱, C_S, C_L を固体, 液体の比熱, ΔT を最初の過冷度とすると, 凝固した固体の割合 S は (2-29) 式で与えられる.

$$S L_G = C_L(1-S/2)\Delta T + C_S S \Delta T / 2 \dots\dots\dots (2-29)$$

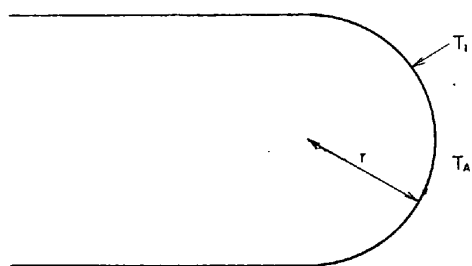
L_G, C_L, C_S が温度に無関係であると仮定すると

$$S = \frac{2C_L \Delta T}{2L_G + (C_L - C_S) \Delta T} \dots\dots\dots (2-30)$$

となる. もし C_L と C_S が等しいと仮定し, ΔT が小さいときは $S \approx C \Delta T / L_G$ となる.

樹枝状晶の成長速度についてはそれが過冷度の関数として与えられることはわかっているがまだ十分には解明されていない. 樹枝状晶の先端の進む速さは先端から周囲の液体に熱が伝導する速さによつて決まるが, その伝熱速度は先端の形や大きさ, さらにその温度に影響され簡単には解決できない問題である.

FISHER²⁵⁾は第9図に示すような先端を考えてこの先端の成長速度 U を求めた. 第9図の先端の曲率半径を r , 温度を T_I , 液体の最初の温度を T_A , 先端から定常状態で熱の失われる速度を $H = 2\pi r K(T_I - T_A)$ とすると, 成長速度は凝固した体積を断面積で割つて得られる.



第9図 FISHER の理論による樹枝状晶成長の模式図²⁵⁾.

$$U = H/L_G \rho \pi r^2 = 2K(T_I - T_A)/L_G \rho r \dots (2-31)$$

もし界面の動力学的寄与を無視するならば、 r は固体、液体の平衡から与えられ (2-22) 式で示す表現が使えて

$$U = \frac{2KL_G(T_f - T_I)}{2L_G \rho \sigma T_f} (T_I - T_A) = \frac{K}{\rho \sigma T_f} (T_f - T_I)(T_I - T_A) \dots (2-32)$$

となる。 T_I が未知であるのでさらに仮定が必要である。FISHER は $T_f - T_I = T_I - T_A$ として、 $\Delta T = T_f - T_A = 2(T_I - T_A)$ であるから、

$$U = K(\Delta T)^2 / 4\rho \sigma T_f \dots (2-33)$$

と示した。実験結果は $U \propto (\Delta T)^2$ であつて、その点では一致しているが、定量的には一致していない。たとえば Sn について (2-33) 式は $7(\Delta T)^2$ となるが、実験によると $0.1(\Delta T)^2$ である。この不一致は界面の動力学的な寄与を無視したことや、先端の形状の仮定などに起因するものである。

HORVAY と CAHN²⁶⁾ はやはり一定の成長速度、一定の先端形状が得られる定常状態で先端の成長速度を求めた。先端の形状は半円よりは実際に近い長円放物面を仮定しその先端の曲率半径を r とすると $U \propto (\Delta T)^2 / r$ の関係が得られた。指数 n は樹枝状晶の形状に応じて 1.2 ~ 2 である。放物面樹枝状晶の場合は 2 である。

BOLLING²⁷⁾ は本質的には同様の計算をした。ただ、先端温度の不均一性についての補正をした。

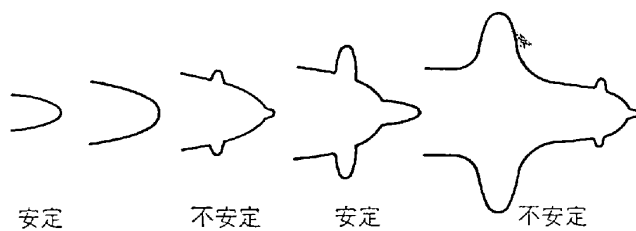
TIMKEN²⁸⁾ は熱伝導について異なる取扱いをしたが、その結果は HORVAY と CAHN や BOLLING らとほぼ同一であつた。

以上の定常状態が得られる場合もあるが、樹枝状晶が週期的に分枝を作ることから先端の大きさや温度分布が週期的に変るのでないかとも考えられ、非定常状態の成長速度も考察する必要がある。CAHN²⁹⁾ は樹枝状晶先端は第 10 図に示すように分枝することを示した。すなわち、先端は十分成長して不安定となり、多くの分割された先端を生じ、これらがまた不安定になる大きさまで成長しさらに分割されるのである。

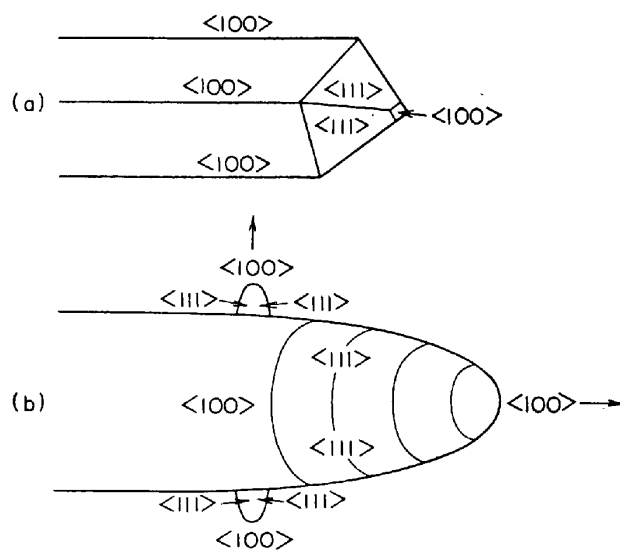
WEINBERG と CHALMERS³⁰⁾ は樹枝状晶は常に結晶学的に決められる方位で成長することを示した。その方位はピラミッドの軸方向であり、その側面は最密充てん面となる。面心立方晶では $\langle 100 \rangle$ 方向へ成長する。その状態を第 11 図に示す。また各種結晶の樹枝状成長の優先方位を第 1 表に示す³¹⁾。

2.6 多成分系における凝固の進行

純金属の凝固では固体を通して潜熱が移動する場合固体、液体界面は前述したように平面になる。ところが合



第10図 樹枝状晶の分枝³⁾.



第11図 樹枝状晶先端の形状³⁾.

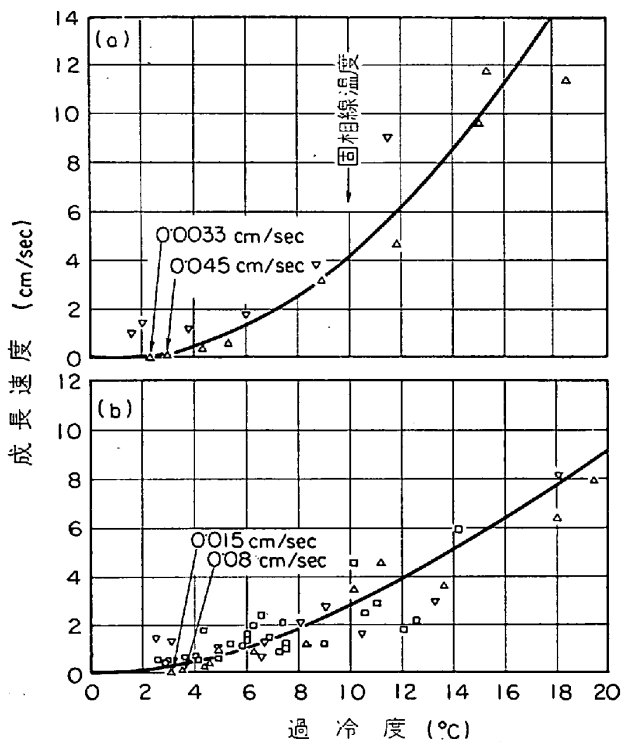
(a) 模式図, (b) 実際図

第 1 表 樹枝状晶成長の優先方向

構 造	樹枝状晶成長方向
面 心 立 方 晶	$\langle 100 \rangle$
体 心 立 方 晶	$\langle 100 \rangle$
ちゅう密六方晶	$\langle 10\bar{1}0 \rangle$
体 心 正 方 晶	$\langle 110 \rangle$

合金系では後述する溶質濃度の偏析によつてこの界面を乱す作用が働き組成過冷を助長する。その結果セル構造などの特殊な凝固組織を作る場合がある。またセル型樹枝状晶とよばれる単独の樹枝状晶の分枝がつながり合つたような凝固組織を作る場合もある。セル型樹枝状成長はセル状成長と樹枝状成長との間の中間的な成長機構である。

合金系における樹枝状成長は前述した純金属におけるそれと本質的には全く同一である。しかしながら溶質の濃化が伴うので複雑さを増し、純金属におけるよりも遅い成長が観察される。成長中の樹枝状晶の先端部固体、液体界面に接している液体は周囲の液体より溶質濃度が高い。その結果平衡温度が下り、このことが実質的な過冷を弱めるのである。熱伝導の考察も界面の平衡温度に正しい値が用いられるなら純金属の場合と同一になる。しかしながら平衡温度を与える溶質の拡散方程式自身が樹枝状成長の速度や先端の曲率半径に影響されるので、過冷合金の樹枝状成長の速度を求めることはまだ解決されていない。ただ 2, 3 の実験値が得られているので第



第12図 過冷却された Pb-Sn の自由樹枝状晶の成長速度³²⁾。
(a) 1/2%Pb, (b) 1%Pb

12 図に示す³²⁾。

この他に合金系の凝固については濃化排出された溶質が異相をなす場合 (とくに非金属介在物の生成の一因となる) また凝固中にガスの発生を伴う場合 (管状気泡の生成など問題がある) などを考察しなければならない。これらは一部後述するが今後の研究課題であると考える。

3. 偏析

3.1 分配係数

注目する溶質成分を X で表わせば分配係数は固体、液体共存状態での溶質成分の濃度比をもつて (3-1) 式のように定義される。固体、液体の溶質のモル濃度をそれぞれ C_X^S, C_X^L とする。

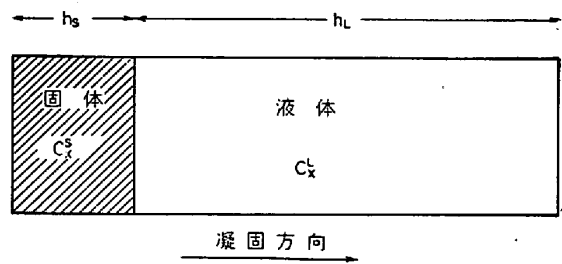
$$K_X = C_X^S / C_X^L \quad \dots\dots\dots (3-1)$$

固体、液体両相が平衡にある場合 (3-1) 式で定義された分配係数を平衡分配係数とよび、 K_X^* で表わす。平衡でない場合を実効分配係数といっている。鉄鋼中の溶解成分については液体中の溶解度が固体中のそれより大であるのが通例であるから K_X は 1 以下の値をもつ。

HAYES と CHIPMAN³³⁾ は分配係数の概念を偏析にむすびつけ、 K_X^* の値が小さくなればなる程溶質成分の偏析の度が大となるので、 $1 - K_X^*$ の値を溶質成分の偏析の尺度として偏析係数と名付けた。

3.2 一方向から凝固が進行する場合の溶質の濃度変化

前提条件として第 13 図のような状態で凝固が進行するものとする。すなわち、(1) 液体パルク中では溶質が一様な濃度を持ち、一旦凝固が完了したのちは固体中の拡散による濃度変化はないものとする。また、(2) 液



第13図 簡単な凝固進行の模式図。

体、固体の界面が凝固の進行方向に対して垂直であるとする。さらに(3)蒸発やガスの生成によつて試料外へ逸散する溶質量が無視できるほど小さいとする。

このような条件で、便宜上単位断面をもつ試料を考え、つぎのような記号を用いる。液相中の溶質の原子数を N_X 、試料全体が固化したときの長さを H 、固体部分の長さを h_s 、液体のそれを h_L 、固体の単位長さ当たりの全原子数を ΣN^S 、液体のそれを ΣN^L とする。

ここで、凝固によつて dh_s の固体を生じて、 dN_X の溶質が液体から固体に入ったとすれば (3-2) 式が成立する。

$$C_X^S = (1 / \Sigma N^S) (-dN_X / dh_s) \quad \dots\dots\dots (3-2)$$

液相の濃度は前提条件 (1) から (3-3) 式で表わせる。

$$C_X^L = (1 / \Sigma N^L) (N_X / h_L) \quad \dots\dots\dots (3-3)$$

また、 h_s と h_L との関係は (3-4) 式で与えられる。

$$h_L = (\Sigma N^S / \Sigma N^L) (H - h_s) \quad \dots\dots\dots (3-4)$$

(3-3)、(3-4) を (3-2) 式に代入して、整理すると、次式を得る。

$$K_X - 1 = (1 - H/h_s) d \ln C_X^L / d \ln h_s \quad \dots\dots\dots (3-5)$$

この (3-5) 式が凝固の進行につれて液体中の溶質濃度がどう変わるかを与える基本式である。

ここで、分配係数 K_X が溶質の濃度変化に対して一定とみなせる場合は (3-5) 式の微分方程式を解いて、PFRANN³⁴⁾ によつて提出された凝固位置 h_s/H に対する濃度分布を与える式 (3-6) 式を得る。

$$C_X^S = K_X C_X^L(0) (1 - h_s/H)^{(K_X - 1)} \quad \dots\dots\dots (3-6)$$

ただし $C_X^L(0)$ は試料全体が溶けているときの溶質の濃度である。(3-6) 式の成立する条件は理想溶液としての取扱いが可能な状態か、あるいはヘンリーの法則の成立する場合である。

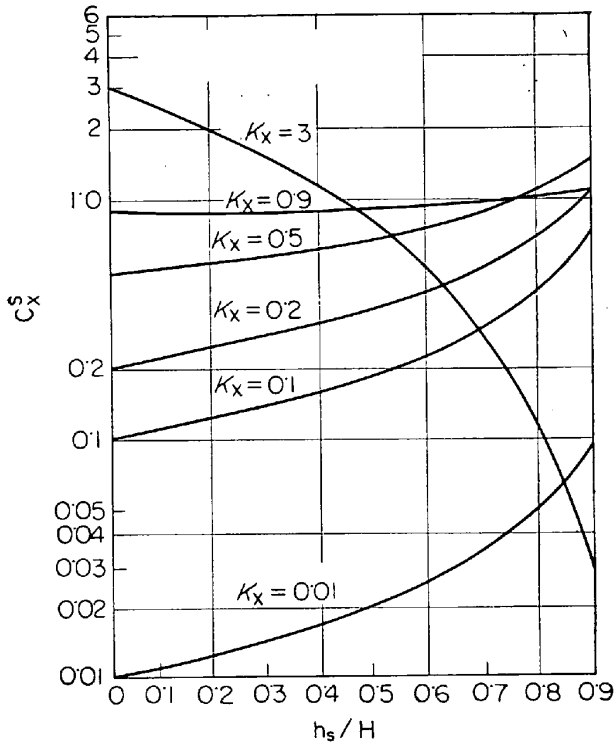
鉄鋼の場合、理想溶液は実在しないが、溶質濃度が低いときは一般にヘンリーの法則が成立するから (3-6) 式は有力である。

第 14 図は任意の K_X に対して (3-6) 式を図で表わしたもので³⁵⁾、凝固の進行とともに溶質濃度がどのように変わるかがこの図によつてわかる。

3.3 凝固速度による分配係数の変化

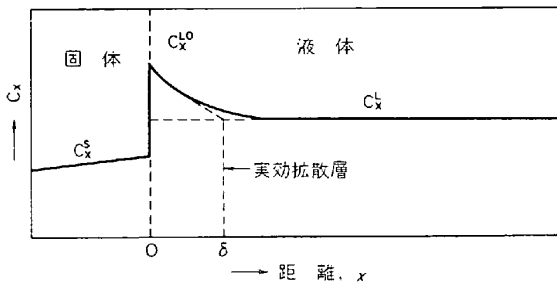
凝固が理想的徐冷の条件で行なわれるならば、前述の分配係数 K_X は平衡分配係数 K_X^* に等しいが、通常有限の速さで凝固が進行するのであるから K_X と K_X^* とは等しくない。つまり分配係数 K_X は凝固速度および加速度などの関数として平衡分配係数と結びつくと、次式のようになる。

$$K_X = K_X^* (U, \partial U / \partial t, \dots\dots) \quad \dots\dots\dots (3-7)$$



すべての曲線について $C_x^L(0) = 1$

第14図 種々の K の値について、(3-6) 式より求めた濃度と h_s/H との関係³⁵⁾。



第15図 分配係数が1以下で、拡散が支配する場合の凝固進行にともなう溶質Xの分布³⁶⁾。

ここで、固体-液体間の溶質の移動を動力学的に考えるならば、その解は (3-8) 式で表わされる“連続の方程式”を解くことによつて与えられる。

$$\partial C_X / \partial t = -\nabla \cdot (C_X \mathbf{V} - D_X \nabla C_X) \quad (3-8)$$

ただし \mathbf{V} は X の流れのベクトルであり、 D_X は溶質の拡散係数、 $\nabla = \partial(1/\partial x + 1/\partial y + 1/\partial z)$ である。凝固が一方方向に進行するとして一方方向の溶質の移動を考え、第15図で示される定常状態が実現されているとみなすと、(3-8) 式は (3-9) 式で置きかえることができる。

$$D_X \partial^2 C_X / \partial x^2 + U \partial C_X / \partial x = 0 \quad (3-9)$$

これを BURTON³⁶⁾ はつぎのように解いた。すなわち境界条件としては

$$x=0 \text{ のとき } (C_X^{L,0} - C_X^S)U - D_X dC_X/dx = 0 \quad (3-10)$$

$$x \geq 0 \text{ のとき } C_X = C_X^L \quad (3-11)$$

を与え、凝固速度 U が一樣に進行する場合 (3-9) 式を解いて次式を得た。

$$(C_X^{L,0} - C_X^S) / (C_X^L - C_X^S) = \exp(U\delta/D_X) \quad (3-12)$$

これが BURTON らによつて与えられた定常状態における凝固速度と濃度との関係式である。ここで δ は拡散層の厚さを示す。第14図において固体、液体界面で平衡が成立していると考えれば、 $C_X^S/C_X^{L,0}$ は平衡分配係数 K_X^* になるので (3-12) 式は凝固速度によつて分配係数 K_X が平衡分配係数 K_X^* からどのように変化するかを表わす (3-13) 式となる。

$$K_X = \frac{K_X^*}{K_X^* + (1 - K_X^*)e^{-U\delta/D_X}} \quad (3-13)$$

これを図示したのが第16図である。急冷の条件 ($U = \infty$) では $K_X = 1$ となり液体の濃度がそのまま固体の濃度となり、理想的徐冷 ($U = 0$) では $K_X = K_X^*$ となる。

また K_X^* 、 D_X などは溶質の種類および濃度が増加するにつれて、変化する可能性があることに注意すべきである。とくに K_X^* についてつぎに議論する。

3.4 濃度による分配係数の変化とその熱力学的意味

著者ら⁶⁾ は平衡分配係数の性質を注目する系の熱力学的性質から明らかにした。すなわち、(3-6) 式の適用限界を溶液の熱力学的性質から示した。

いま Fe-X 2成分系について考える。注目する X 成分が定温定圧で平衡状態にある場合、固体中のケミカル・ポテンシャルを $\mu_X^S(T, N_X^S)$ 、液体中のそれを $\mu_X^L(T, N_X^L)$ とすれば、平衡の条件から、

$$\mu_X^S(T, N_X^S) = \mu_X^L(T, N_X^L) \quad (3-14)$$

である。標準状態 ($T = T_{fX}$, $N = 1$) のケミカル・ポテンシャルについても同様に、

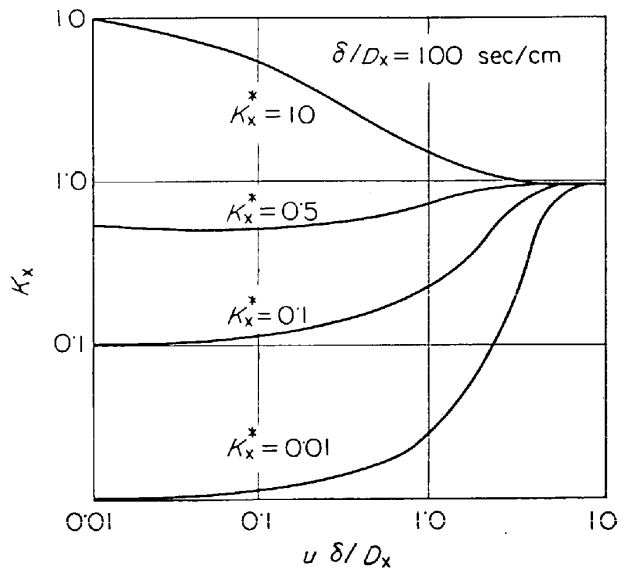
$$\mu_X^{0,S}(T_{fX}) = \mu_X^{0,L}(T_{fX}) \quad (3-15)$$

である。(3-14) 式より

$$\begin{aligned} & \{\mu_X^S(T, N_X^S) - \mu_X^{0,S}(T)\} \\ & - \{\mu_X^L(T, N_X^L) - \mu_X^{0,L}(T)\} \\ & = \mu_X^{0,L}(T) - \mu_X^{0,S}(T) \end{aligned} \quad (3-16)$$

となる。 $\mu_X - \mu_X^0 = RT \ln a_X$ であるから (3-16) 式を置換して (3-17) 式を得る。

$$\ln(a_X^S/a_X^L) = \{\mu_X^{0,L}(T) - \mu_X^{0,S}(T)\} / RT \quad (3-17)$$



第16図 種々の平衡分配係数 K_X^* について凝固速度を変えた時の分配係数 K_X の変化³⁶⁾。

ここで (3-15) 式の両辺を RT_{fX} で除して (3-17) 式と組み合わせると、(3-18) 式となる。

$$\ln \frac{a_X^S}{a_X^L} = \frac{1}{R} \left\{ \frac{\mu_X^{O,L}(T)}{T} - \frac{\mu_X^{O,L}(T_{fX})}{T_{fX}} \right\} - \frac{1}{R} \left\{ \frac{\mu_X^{O,S}(T)}{T} - \frac{\mu_X^{O,S}(T_{fX})}{T_{fX}} \right\} \dots\dots\dots (3-18)$$

一方、熱力学の基本的関係より

$$\int_{T_{fX}}^T d \left(\frac{\mu_X^{O,L}(T)}{T} \right) = - \int_{T_{fX}}^T \left(\frac{H_L^X}{T^2} \right) dT \dots (3-19)$$

$$\int_{T_{fX}}^T d \left(\frac{\mu_X^{O,S}(T)}{T} \right) = - \int_{T_{fX}}^T \left(\frac{H_S^X}{T^2} \right) dT \dots (3-20)$$

である。いま X 成分の融解熱 ΔH_f^X を (3-21) 式で定義すれば、

$$\Delta H_f^X \equiv - (H_S^X - H_L^X) \dots\dots\dots (3-21)$$

(3-19), (3-20), (3-21) 式より

$$\ln \frac{a_X^S}{a_X^L} = - \int_{T_{fX}}^T \left(\frac{\Delta H_f^X}{RT^2} \right) dT \dots\dots\dots (3-22)$$

を得る。これは書き直すと (3-23) 式となる。

$$\ln \frac{N_X^S \gamma_X^S}{N_X^L \gamma_X^L} = \int_{T_{fX}}^T \left(\frac{-\Delta H_f^X}{RT^2} \right) dT \dots\dots\dots (3-23)$$

ただし N_X はモル分率で、 γ_X はその活量係数を表す。(3-23) 式はモル分率の比で表わした平衡分配係数 K_X^* を与える式であり、前述のモル濃度の比で表わした分配係数 K_X と区別すべきであるが、通常鉄鋼中の各成分の濃度が鉄に比べて小さくほぼ同じものとみなされるから同一の記号を用いておく。(3-23) 式を変形すると (3-24) 式を得る。

$$K_X^* \equiv N_X^S / N_X^L = (\gamma_X^L / \gamma_X^S) \times \exp \left[\int_{T_{fX}}^T (-\Delta H_f^X / RT^2) dT \right] \dots\dots\dots (3-24)$$

一定温度のもとでは、 γ_X^L, γ_X^S はそれぞれ温度のみの関数となり、一般に濃度の多次元項に展開した形で表わせる。

$$\ln \gamma_X^L = a_1 + a_2 N_X^L + a_3 (N_X^L)^2 + \dots\dots\dots (3-25)$$

$$\ln \gamma_X^S = b_1 + b_2 N_X^S + b_3 (N_X^S)^2 + \dots\dots\dots (3-26)$$

ただし $a_1, a_2, \dots, b_1, b_2, \dots$ は溶質間の相互作用を表わす定数である。(3-25), (3-26) の関係を (3-24) 式に代入すると (3-27) 式を得る。

$$K_X^* = \exp [(a_1 - b_1) + (a_2 N_X^L - b_2 N_X^S) + \dots\dots\dots + \int_{T_{fX}}^T (-\Delta H_f^X / RT^2) dT] \dots\dots\dots (3-27)$$

これより (3-6) 式が適用される条件である $K_X^* = \text{const.}$ の結果を得るためには (3-27) 式の左辺が一定であればよい。この条件はヘンリーの法則の成立するような稀薄溶液の場合には満足される。すなわち、

$$K_{X0}^* \equiv \lim_{N_X \rightarrow 0} K_X^* = \exp \left[(a_1 - b_1) + \frac{\Delta H_f^X}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{fX}} \right) \right] \dots\dots\dots (3-28)$$

となる。

鉄鋼中の溶質成分については必ずしもヘンリーの法則が適用される稀薄溶液とはかぎらず、凝固の進行とともに分配係数が連続的に変化する可能性がある。この様子は (3-27) 式に含まれるパラメーター値を正確に求めることによつて知ることが出来るが、通常の鉄鋼成分では多次元項のパラメーター値まで知る必要はなく、相互作

用係数の近似で十分であろう。相互作用母係数 \in_X^X の定義から、

$$\gamma_X^S = \gamma_X^{O,S} \exp (\in_X^X N_X) \dots\dots\dots (3-29)$$

である。ここに $\gamma_X^{O,S}$ は溶質成分が無限稀薄状態にあるときのラウールの活量係数である。(3-25), (3-26) 式の濃度の 2 次項以上を無視して (3-29) 式と比較すると、

$$\left. \begin{aligned} \in_X^X \cdot L = a_2, \gamma_X^{O,L} = \exp a_1 \\ \in_X^X \cdot S = b_2, \gamma_X^{O,S} = \exp b_1 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (3-30)$$

となる。 $\in_X^X \cdot S \approx \in_X^X \cdot L$ を仮定し、(3-28) 式の関係を用いて (3-27) 式を書き直すと

$$K_X^* = K_X^{*0} \exp \{ \in_X^X \cdot L N_X^L (1 - K_X^*) \} \dots\dots\dots (3-31)$$

を得る。

今、 $K_X^* < 1$ を考えると、 $\in_X^X > 0$ の場合 (溶質濃度の増大とともに活量係数が増大する溶質、たとえば炭素) では、平衡分配係数は溶質成分の増大とともに大きくなり偏析の度合は減少する。 $\in_X^X < 0$ の場合、たとえば硫黄では溶質成分の増大とともに分配係数が減少し、偏析が増加することが予測される。なお、 $K_X^* > 1$ の場合についてはこの関係が逆になる。

つぎに、Fe-X-Y... 多成分系について考える。ここでも注目する成分を X とすると (3-24) 式に相当する式は (3-32) 式である。

$$K_X^* \equiv N_X^S / N_X^L = \{ (\gamma_X^{(Y),L} \cdot f_X^{(Z),L} \dots) / (\gamma_X^{(Y),S} \cdot f_X^{(Z),S} \dots) \} \exp \left\{ \int_{T_{fX}}^T (-\Delta H_f^X / RT^2) dT \right\} \dots\dots\dots (3-32)$$

ただし、 $f_X^{(Y),L}, f_X^{(Y),S}, \dots$ は液相中および固相中の X 成分の活量係数に与える Y, Z... 成分の影響で、稀薄溶液では相互作用母係数から算出できる量である。

一般式として $f_X^{(Y),L}, f_X^{(Y),S}, \dots$ も濃度に関して展開した関数 (3-25), (3-26) 式のように表わすことができるので、

$$\ln f_X^{(Y),L} = \alpha_1 N_Y^L + \alpha_2 (N_Y^L)^2 + \dots\dots\dots (3-33)$$

$$\ln f_X^{(Y),S} = \beta_1 N_Y^S + \beta_2 (N_Y^S)^2 + \dots\dots\dots (3-34)$$

のようになる。以下二成分系の場合と同様にして、

$$\begin{aligned} \ln K_X^*(x, y, z, \dots) = \ln K_X^{*0} + \in_X^X \cdot L N_X^L (1 - K_X^*) \\ + \in_X^X \cdot L N_Y^L (1 - K_Y^*) + \in_X^X \cdot L N_Z^L (1 - K_Z^*) + \dots\dots\dots \end{aligned} \dots\dots\dots (3-35)$$

と表わすことができる。

以上から明らかのように第 3 成分、第 4 成分の添加の影響は Fe-X 2 元系の場合と同様、 $K_X^* < 1$ なる場合には、 $\in_X^X \cdot L, \in_X^X \cdot S, \dots$ が正の値のときは K_X^* を増加させ負のときは K_X^* を減少させることがわかる。ただし $K_X^* \approx 1$ の場合でも第 3, 第 4 成分の存在如何によつては、 $K_X^*(x, y, z) = K_X^{*0}$ とはかぎらない。

3.5 状態図と分配係数の関係

簡単のため Fe-X 2 成分系で X 成分が十分小なる濃度とする。Fe の分配に注目すると (3-23) 式に対応する関係は、

$$\begin{aligned} \ln (N_{Fe}^S / N_{Fe}^L) &\approx \int_{T_{fFe}}^T (-\Delta H_f^{Fe} / RT^2) dT \\ &\approx \frac{\Delta H_f^{Fe}}{RT_{fFe}^2} (T_{fFe} - T) \dots\dots\dots \end{aligned} \dots\dots\dots (3-36)$$

である。 $N_X \ll 1$ であるから $\ln (N_{Fe}^S / N_{Fe}^L)$ を展開して整理すると (3-37) 式を得る。

$$\Delta T \equiv (T_{fFe} - T) = (K_X^* - 1)RT_{fFe}^2 N_X^1 / \Delta H_f^0 \quad (3-37)$$

これが状態図と K_X^* の関係を表わす式で凝固とともに、 X 成分が液相に濃化されるか ($K_X^* < 1$) 逆に稀薄化されるか ($K_X^* > 1$) が状態図の液相線、固相線の勾配が温度の変化に対して正であるか負であるかで判定される。

この議論を多成分系に拡張すれば (3-37) に相当して

$$\Delta T = \frac{RT_{fFe}^2}{\Delta H_f^0} \sum_i (K_i^* - 1) N_i^1 \quad (3-38)$$

となり同様の議論ができる。

3.6 自然凝固速度に対応する溶質の濃度分布

これまでの議論は凝固にともなう濃化現象を物理化学的立場から解析するため、最も数学的に取扱いが容易で凝固の状態を直観的に簡単化したモデルのもとに考察したものである。しかし、これらの議論をさらに発展させ実際の鉄鋼中における偏析問題を取扱うためには、得られた基本式を実際の凝固に対処する条件下で解かなければならない。以下に著者ら⁷⁾の導いた式について述べる。

3.2 で述べたように凝固進行中に蒸発やガスの生成などによつて、系外へ逸散する溶質量が無視できる場合の濃度分布をあらわす基本式は (3-5) 式である。凝固速度の関数としての分配係数は (3-13) 式である。この式の導出には“凝固が一定速度 U で進行する”という条件を用いたが、凝固進行中に凝固速度が変化するときでも定常状態が成立して拡散層の厚さ δ の変化の度が無視できる場合には (3-13) 式が成立する。したがつて凝固速度 U の内容が具体的にわかれば (3-5) 式に (3-13) 式を代入して解を求められる。

ここでは凝固速度を LIGHTFOOT³⁷⁾によつて提出された実験則“凝固層の成長は時間の平方根に比例する”で表わすことにする。このような凝固を自然凝固という。すなわち、

$$U = \frac{dh_s}{dt} = \frac{\alpha^2}{h_s}, \quad h_s = \sqrt{2\alpha^2 t} \quad (3-39)$$

である。ただし、 α^2 はある定数で cm^2/sec の次元を有する量である。(3-5) 式に (3-13) 式と (3-39) 式とを組合せて (3-40) 式が得られる。

$$\ln[C_X^L/C_X^L(0)] = \int_0^{h_s} \frac{e^{-A/h_s}}{(B + e^{-A/h_s})(H - dh_s)} \quad (3-40)$$

$C_X^L(0)$ は $h_s=0$ すなわち凝固させる前の濃度である。また、 $A \equiv \alpha^2 \delta / 2D$, $B = K_X^* / (1 - K_X^*)$ であり、 K_X^* は凝固の進行中一定の値をとるとしておく。したがつて濃度分布を知るためには (3-40) 式の右辺の積分を解けばよい。ここで $\exp(-A/h_s) \ll B$ の場合、 $A/h_s = y_1$ とおいて、 $(B + e^{-y_1})^{-1}$ を展開すると、

$$\begin{aligned} \int_0^{h_s} \frac{e^{-A/h_s}}{(B + e^{-A/h_s})(H - dh_s)} dh_s &= \frac{1}{B} \int_0^{y_1} \frac{e^{-y_1}}{y_1 \{1 - (H/A)y_1\}} \\ &\left\{ 1 - \frac{e^{-y_1}}{B} + \left(\frac{e^{-y_1}}{B}\right)^2 - \left(\frac{e^{-y_1}}{B}\right)^3 + \dots \right\} dy_1 \\ &= \frac{1}{B} \int_0^{y_1} \frac{e^{-y_1}}{y_1(1 - Hy_1/A)} dy_1 \\ &- \frac{1}{B^2} \int_0^{y_1} \frac{e^{-2y_1}}{y_1(1 - Hy_1/A)} dy_1 + \dots \end{aligned}$$

$$\dots - \left(\frac{-1}{B}\right)^n \int_0^{y_1} \frac{e^{-ny_1}}{y_1(1 - Hy_1/A)} dy_1 \quad (3-41)$$

となる。ここで $\int_0^{y_1} (e^{-y_1}/y_1) dy_1$ が $E_i(-y_1)$ で表わされる積分指数であることに注目すると (3-41) 式右辺第 1 項はつぎのように書ける。

$$\begin{aligned} &\frac{1}{B} \int_0^{y_1} \frac{e^{-y_1}}{y_1(1 - Hy_1/A)} dy_1 \\ &= \frac{1}{B} \int_0^{y_1} \frac{e^{-y_1}}{y_1} dy_1 + \frac{H}{AB} \int_0^{y_1} \frac{e^{-y_1}}{1 - Hy_1/A} dy_1 \\ &= \frac{1}{B} \left(\int_0^{y_1} \frac{e^{-y_1}}{y_1} dy_1 - e^{-A/H} \int_0^{Y_1} \frac{e^{-Y_1}}{Y_1} dY_1 \right) \\ &= \frac{1}{B} [E_i(-y_1) - e^{-A/H} E_i(-Y_1)] \end{aligned}$$

ただし $Y_1 = y_1 - A/H = A(1/h_s - 1/H)$ である。第 2 項は

$$\begin{aligned} &-\frac{1}{B^2} \int_0^{y_1} \frac{e^{-2y_1}}{y_1(1 - Hy_1/A)} dy_1 = -\frac{1}{B^2} \left[\int_0^{y_1} \frac{e^{-2y_1}}{y_1} dy_1 \right. \\ &+ \left. \frac{H}{A} \int_0^{y_1} \frac{e^{-2y_1}}{1 - Hy_1/A} dy_1 \right] \\ &= \frac{1}{B^2} \left[\int_0^{y_2} \frac{e^{-y_2}}{y_2} dy_2 - e^{-2A/H} \int_0^{Y_2} \frac{e^{-Y_2}}{Y_2} dY_2 \right] \\ &= \frac{-1}{B^2} [E_i(-y_2) - e^{-2A/H} E_i(-Y_2)] \end{aligned}$$

となる。ただし、 $y_2 = 2y_1 = 2A/h_s$, $Y_2 = 2A(1/h_s - 1/H)$ である。以下同様にして、

$$\begin{aligned} &-\left(\frac{-1}{B}\right)^n \int_0^{y_1} \frac{e^{-ny_1}}{y_1(1 - Hy_1/A)} dy_1 \\ &= -\left(\frac{-1}{B}\right)^n \left[\int_0^{y_1} \frac{e^{-ny_1}}{y_1} dy_1 \right. \\ &+ \left. \int_0^{y_1} \frac{e^{-ny_1}}{1 - Hy_1/A} dy_1 \right] \\ &= -\left(\frac{-1}{B}\right)^n \left[\int_0^{y_n} \frac{e^{-y_n}}{y_n} dy_n - e^{-nA/H} \int_0^{Y_n} \frac{e^{-Y_n}}{Y_n} dY_n \right] \\ &= -\left(\frac{-1}{B}\right)^n [E_i(-y_n) - e^{-nA/H} E_i(-Y_n)] \end{aligned}$$

となる。ただし $y_n = ny_1 = nA/h_s$, $Y_n = nA(1/h_s - 1/H)$ である。このようにして、(3-41) 式は (3-42) 式となる。

$$\begin{aligned} \ln \frac{C_X^L}{C_X^L(0)} &= \sum_{n=1}^{\infty} \left[-\left(\frac{-1}{B}\right)^n \times \right. \\ &\left. \{E_i(-y_n) - e^{-nA/H} E_i(-Y_n)\} \right] \quad (3-42) \end{aligned}$$

ここで、分配係数の定義が (3-43) 式で与えられるから

$$K_X \equiv C_X^S/C_X^L(0) = \frac{K_X^*}{K_X^* + (1 - K_X^*)e^{-A/h_s}} \quad (3-43)$$

凝固が完了した後の溶質濃度と凝固が始まる前の全体が溶けている状態の溶質濃度の比 $C_X^S/C_X^L(0)$ は (3-42) (3-43) 式より凝固の進行位置に対して次式で示される。

$$\begin{aligned} \ln \frac{C_X^S}{C_X^L(0)} &= \ln \left\{ \frac{C_X^S}{C_X^L} \cdot \frac{C_X^L}{C_X^L(0)} \right\} = \ln K_X + \ln \frac{C_X^L}{C_X^L(0)} \\ &= \ln \frac{1}{1 + (1/B)e^{-A/h_s}} + \end{aligned}$$

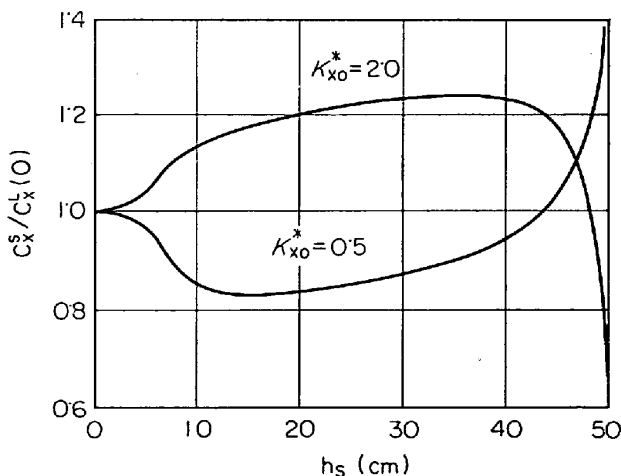
$$\sum_{n=1}^{\infty} \left[-\left(\frac{-1}{B}\right)^n \left\{ E_i(-y_n) e^{-nA/H} E_i(-Y_n) \right\} \right] \dots\dots\dots (3-44)$$

(3-39) 式の一般式 $h_s = \beta\sqrt{t} + C$ から出発すると (3-44) 式はつぎのようになる。

$$\ln \frac{C_x^S}{C_x^L(0)} = \ln \frac{1}{1 + (1/B) \exp \{-A/(h_s - C)\}} - \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{-1}{B}\right)^n \left[E_i(-y_n) - E_i\left(\frac{nA}{C}\right) - \exp\left(-\frac{nA}{H-C}\right) \left\{ E_i(-Y_n) - E_i\left(\frac{nAH}{C(H-C)}\right) \right\} \right] \dots\dots\dots (3-45)$$

ただし、 $A = \beta^2 \delta / 2D_x$, $y_n = nA / (h_s - C)$, $Y_n = nA \{ 1 / (h_s - C) - 1 / (H - C) \}$ である。(3-45)式において、 $A/h_s, K_{x0}^*$, H の値をそれぞれ定めれば数表を使用して $E_i(-y_n)$, $E_i(-Y_n)$ の値を求めることができるので $|e^{-A/h_s} / B| < 1$ であるかぎり、凝固速度に対応した濃度分布をかなり正確な近似で算出し得る。

つぎに、(3-45) 式によつて与えられる濃度分布の一例を数表³⁸⁾を用いて評価してみる。最初に実際の凝固速度を知る必要がある。ここでは DUFLOT³⁹⁾によつて実測されたリムド鋼の凝固層の成長と時間の関係から β^2 を評価すると、 $\beta^2 \approx 0.1 \sim 0.3 \text{ cm}^2/\text{sec}$ のオーダーであるから、一応 $\beta^2 = 0.1 \text{ cm}^2/\text{sec}$ とする。また $\delta / 2D_x = 100 \text{ sec/cm}$ とおくと $A = 10 \text{ cm}$ となる。 $H = 50 \text{ cm}$ とすると、これらのパラメーター値では $K_{x0}^* = 0.5$, $K_{x0}^* = 2.0$ とともに最終凝固位置近傍 ($h_s \approx 50 \text{ cm}$) まで $e^{-A/h_s} < |B|$ が満足されて濃度分布の計算ができる。この結果を第 17 図に示す。なお $\delta / 2D_x$ の値は 100 sec/cm のオーダー⁴⁰⁾とあいわれているので、 $e^{-A/h_s} < |B|$ を満足する K_{x0}^* , h_s の値の範囲はさらに大きいと考えられる。第 17 図において、最初に析出した固体はいずれも急冷の条件が満足されて $C_x^S = C_x^L(0)$ であるが次第に凝固が進行すると $K_{x0}^* < 1$ の場合には $C_x^S < C_x^L(0)$, $K_{x0}^* > 1$ の場合には $C_x^S > C_x^L(0)$ の濃度を与え、凝固の末端にいたつて $K_{x0}^* < 1$ の場合には $C_x^S > C_x^L(0)$; いわゆる濃化偏析、 $K_{x0}^* > 1$ の場合には $C_x^S < C_x^L(0)$ となる。もちろん、この極大、極小を有する濃度分布の様子



第17図 自然凝固後の溶質の濃度分布 ((3-44)式において、 $H=50\text{cm}$, $A=10\text{cm}$ を採用して計算した)

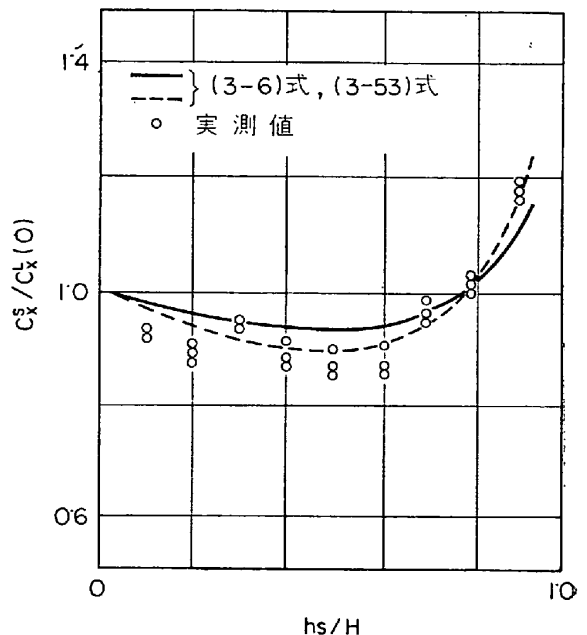
は K_{x0}^* , H , $\delta / 2D_x$ の値の程度によつて定まるのであつて、通常の鉄鋼成分は $K_{x0}^* < 1$ の場合が大部分なので $K_{x0}^* < 0.5$ であるほど、同じ H , $\delta / 2D_x$ に対しては濃度分布の極小値は小さくなり、第 17 図の谷が深くなり凝固末端部の濃化が大となる。

(3-45) 式の妥当性はその後著者ら⁷⁾自身の実験で確認されている。すなわち、Sn-Pb 2 元系合金について、直径 2cm, 長さ 10cm の円柱形試料を先に理論式を求めた条件にしたがつて凝固させた。 $C_{Sn}^L(0)$ は 7wt% とし、凝固後の試料を凝固の進行方向と垂直に 1cm 毎に金のこで切り、Sn の濃度を重量分析法により決定した。

(3-45) 式にしたがつて溶質濃度分布を計算するためにはパラメーター A, B の値を知る必要があり、A, B は液相での溶質の拡散係数 D_{Sn} , 固体、液体界面での有効拡散層の厚さ δ , 凝固速度定数 β , C および溶質の平衡分配係数 K_{Sn}^* を含んでいる。 β , C は実験より得た。 D_{Sn} は著者ら⁴¹⁾の実測値 $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ を用いた。 K_{Sn}^* は JOHNSTON⁴²⁾により 0.55, WEINBERG⁴³⁾により 0.60 と求められている。しかし、両者ともやや小さく実験値を説明できなかつたので、再評価する実験を行なつて 0.67 を得た。また δ は $D_{Sn} = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ および $K_{Sn}^* = 0.67$ を用いて、 $1.3 \times 10^{-2} \text{ cm}$ と決定した。以上の値を用いて、濃度分布を計算し、実験値と比較した。その結果を第 18 図に示す。実験値と理論値は良く一致している。

3.7 溶質相互間の相互作用を考慮した場合の濃度分布

溶質相互間の相互作用が凝固後の濃度分布に与える影響は第 3 成分の影響も含めて、その系が溶質濃度の増力と共にヘンリーの法則を正に偏倚させるか、負に偏倚させるかがただ 1 つの目安になる。著者ら⁷⁾はこの様子を基本式を解くことで示した。ただし、この場合凝固速度は一定の値をとるものとし、 $K_{x0}^* \ll 1$ の場合とする。 $(K_{x0}^* \gg 1)$ の取扱いも同様に出来る。) 溶質の相互作用を



第18図 自然凝固後の位置別の溶質濃度分布

考慮した分配係数の近似式は次式で表わされる。

$$K_X^* = K_{X0}^* \exp(a_2 C_X^L) \dots \dots \dots (3-46)$$

ここで K_{X0}^* はヘンリーの法則の成立する濃度範囲の分配係数で、 a_2 は相互作用を表わす定数である。(3-46)式の指数項をべき級数に展開すると

$$K_X^* = K_{X0}^* \{ 1 + a_2 C_X^L + (a_2 C_X^L)^2 / 2! + (a_2 C_X^L)^3 / 3! + \dots \} \dots \dots \dots (3-47)$$

となる。右辺の高次項は今問題としている濃度範囲では0に収斂する。実際、通常の鉄鋼成分にあつては(3-47)式の右辺は第2項ないしは第3項目までで十分 K_X^* を表わすことができる。ここでは便宜上第2項目までの近似とする。すなわち

$$K_X^* \approx K_{X0}^* (1 + a_2 C_X^L) \dots \dots \dots (3-48)$$

でよい。(3-5)式に(3-48)式を代入して(3-49)式を得る。ただし、 $g \equiv h_s/H$ である。

$$\ln(1-g) = \int_{C_X^L(0)}^{C_X^L} \frac{dC_X^L}{C_X^L(0) C_X^L \{ K_{X0}^* (1 + a_2 C_X^L) - 1 \}} \dots \dots \dots (3-49)$$

右辺の積分は容易に次式のように与えられる。

$$\int_{C_X^L(0)}^{C_X^L} \frac{dC_X^L}{C_X^L(0) C_X^L \{ K_{X0}^* (1 + a_2 C_X^L) - 1 \}} = \frac{1}{K_{X0}^* - 1} \ln \left\{ \frac{K_{X0}^* a_2 C_X^L(0) + K_{X0}^* - 1}{K_{X0}^* a_2 C_X^L + K_{X0}^* - 1} \cdot \frac{C_X^L}{C_X^L(0)} \right\} \dots \dots \dots (3-50)$$

これより

$$C_X^L = \frac{1 - K_{X0}^*}{a_2 K_{X0}^* (1-g)} (1-g)^{(K_{X0}^* - 1)} \dots \dots \dots (3-51)$$

ただし $y \equiv (K_{X0}^* a_2 C_X^L(0) + K_{X0}^* - 1) / C_X^L(0)$ である。また分配係数の定義から(3-52)式が成立する。

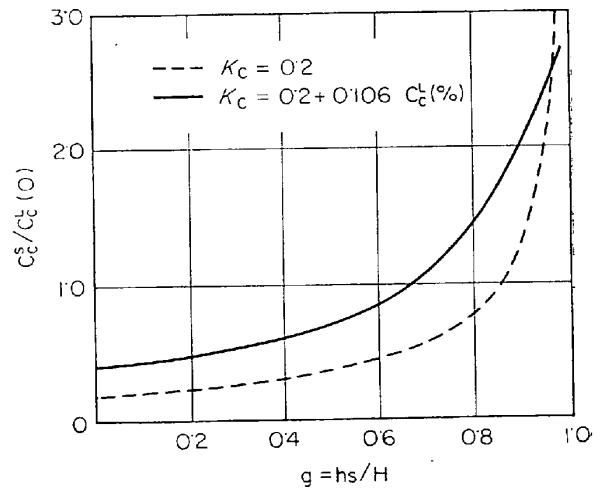
$$K_{X0}^* (1 + a_2 C_X^L) = C_X^S / C_X^L \dots \dots \dots (3-52)$$

この式は C_X^L に関する二次方程式で $a_2 \approx 0$ の条件から2根を得るが、実際的意味のある正根をとり、(3-51)式と等置して(3-53)式を得る。

$$C_X^S = -\frac{K_{X0}^*}{4a_2} + \frac{1}{4K_{X0}^* a_2} \left\{ K_{X0}^* + \frac{2K_{X0}^* a_2 (1 - K_{X0}^*)}{(K_{X0}^* - 1)} (1-g)^{(K_{X0}^* - 1)} \right\} \dots \dots \dots (3-53)$$

この式が“凝固速度一定”の凝固で溶質相互間に相互作用を考慮した場合の濃度分布を与える式であり、相互作用を考慮しないで導出されたPFANNの式、(3-6)式に対応する式である。

つぎに(3-53)式を用いて計算した実例を鉄-炭素系で示そう。RISTとCHIPMAN⁴³⁾によつて示された鉄-炭素系の活量の測定値から a_2 を推定すると C_X^L を重量%で表わす場合には $a_2 \approx 0.53$ となる。また、炭素の分配係数としては0.2を用いる。ただし、この値が K_{CO}^* に相当するかどうかには多分の疑問はあるが、一応 K_{CO}^* とみなす。この結果を第19図に示す。図の破線は相互作用を考慮しない式、(3-6)式にしたがつて計算結果である。これより鉄-炭素系における凝固後の炭素濃度分布は相互作用を考慮しない場合よりも最終凝固位置における濃化の度合が小さくなつていくことがわかる。周知の



第19図 一定の凝固速度で凝固した後の炭素の濃度分布。
(実線は(3-53)式から、破線は(3-6)式から求めた)

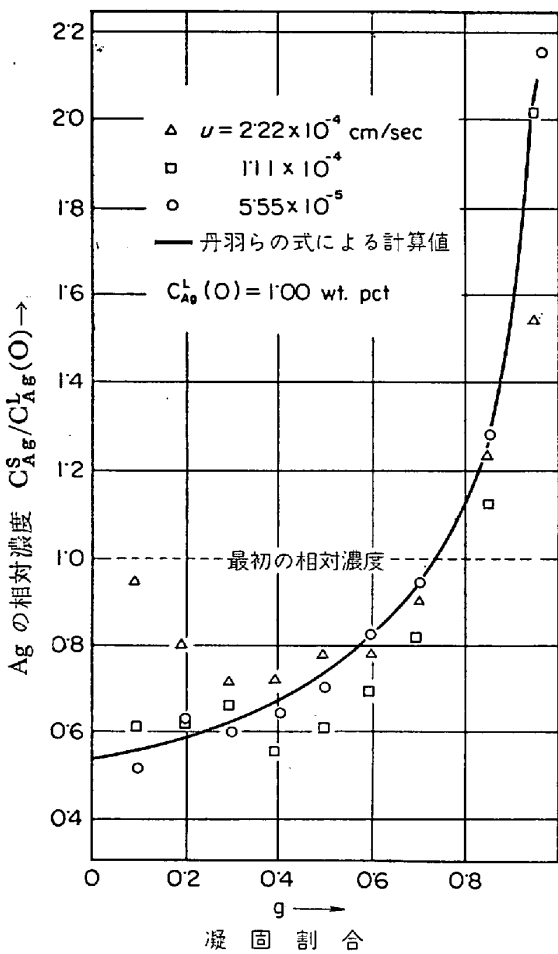
ように鉄-炭素系における炭素の活量は炭素濃度の増加とともにヘンリーの法則から正に偏倚している。このことは、前述したように $K_X < 1$ の場合にはヘンリーの法則から正に偏倚する系では溶質濃度の増加とともに分配係数が増加し、負に偏倚する系にあつては分配係数が減少するということに一致する。なお、この議論は第3成分の添加による影響についても同様である。

なお、(3-53)式の妥当性は著者ら⁴³⁾自身によつて、Cu-Ag系(1~6wt% Ag)を使つて正規凝固(normal freezing)によつて生ずるAgの濃度分布を測定することにより実験的に確かめられた。すなわち、直径2cm、長さ10cmの試料を用い¹¹⁰Agを合金組成が変わらない程度微量加えて、カウント数をradiation counterで測定して、 $C_X^L(0)$ に相当するものとした。実験は一定速度でルツボを引下げて、一定速度で試料の下から一方向の凝固を行かせたものである。凝固後、凝固の進行方向と垂直に1cm毎に金のこで切りradiation counterでcountし銀の濃度を決定した。

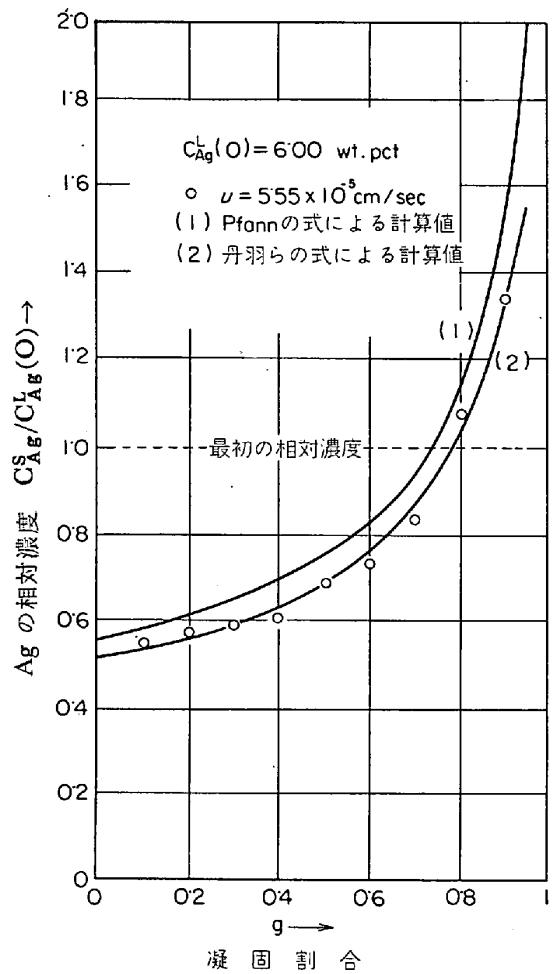
(3-6)式、(3-53)式に含まれる K_{X0}^* ((3-6)式の場合は K_X) の値は平衡状態図⁴⁵⁾から0.55とし a_2 の値は-2.42⁴⁶⁾として実験値と理論計算値を比較した。 $C_{Ag}^L(0)$ が1.00wt%の場合は(3-6)式と(3-53)式はほとんど一致した計算値を与える。この場合、液相の濃度が凝固中1から4wt%程度にまでしか変化しないため、 K_X^* の変化が無視し得る程度に小さいからである。第20図に示すように実験値と計算値は良い一致を示している(図中○印、実線)。 $C_{Ag}^L(0)$ が6wt%の場合は(3-6)式と(3-53)式の計算値は10%以上ずれるが、第21図に示すように(3-53)式による計算値は実験値と非常に良い一致を示している。したがつて、凝固中に K_X^* が変化する場合の濃度分布を与える式としては(3-53)式が非常に有用であることがわかる。

3.8 凝固が一定速度で行なわれ、液相中に攪拌のない場合の濃度分布

3.7では凝固が一定速度で液相中に攪拌がある場合の濃度分布を議論した。ここでは攪拌のない場合について



第20図 正規凝固により凝固した後の凝固割合 g の関数としての溶質濃度分布.



第21図 正規凝固により凝固した後の凝固割合 g の関数としての溶質濃度分布.

述べる. すなわち, 固体, 液体界面に排出された溶質の移動が拡散のみによつて行なわれることに相当し, δ の値が凝固中かなり大きいことを意味する.

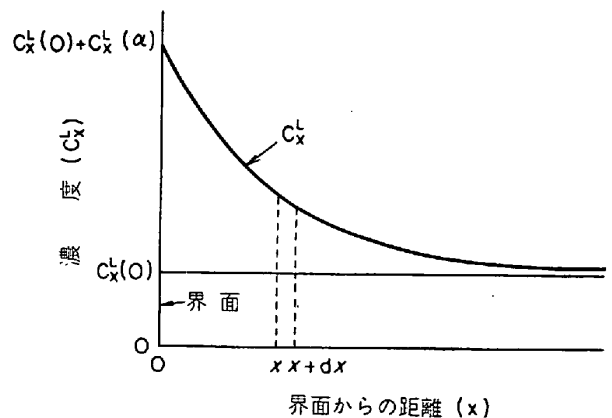
TILLER ら⁴⁷⁾がこの場合について詳細な議論を行なっている. いま凝固が次の仮定で進行するとする.

- (1) 固体中での拡散は無視できる.
- (2) 液体中には拡散以外の物質移動がない.
- (3) 凝固の進行中 K_X^* は一定である.

この場合, 固体, 液体界面で排出された溶質成分は凝固の進行と共に液相中の濃度を高めて行く. いま溶鉄の初濃度を $C_X^l(O)$ とすると最初に凝固した層の濃度は $K_X^* C_X^l(O)$ になる. 凝固が引続き進行すると溶鉄中の濃度は定常状態になるまで徐々に増加するので固体鉄の濃度もそれに応じて増加する. 溶鉄中の溶質濃度分布が第22図のようになるにとすると, C_X^l の形に影響をおよぼすものとして, つぎの2つの因子が考えられる.

- (1) 拡散係数 D_X に支配される速度で行なわれる溶質成分の拡散
- (2) 凝固の進行によつて固液界面に排出される溶質量

第22図において, x の位置の面を単位面積当り通過して拡散する成分原子の量は $D_X(dC_X^l/dx)_x$, また $x+dx$ におけるそれは $D_X(dC_X^l/dx)_{x+dx}$ であるから, 体積素片へ流入する正味の流れは単位体積当り $D_X(d^2C_X^l/dx^2)$



第22図 凝固前面での液体中における溶質濃度 C_X^l の定常状態における分布⁴⁷⁾.

dx^2) である. 一方固体, 液体界面を $x=0$ と考え, 凝固が U cm/sec の速度で進行するとすれば, 凝固により同じ体積素片から排出される正味の流れは UdC_X^l/dx である. したがつて, この座標系に関して定常な分布を記述する微分方程式はつぎのように表示される.

$$D_X d^2 C_X^l / dx^2 + U d C_X^l / dx = 0 \dots\dots\dots (3-54)$$

これを解くと,

$$C_X^L = C_X^{L(\alpha)} \exp(-Ux'/D_X) + C_X^L(0) \dots\dots (3-55)$$

ここで、 $C_X^{L(\alpha)}$ は界面における溶鉄の濃度、 x' は界面からの距離である。(3-55) 式は溶鉄の濃度分布が exponential であり、その減衰定数 (decay constant) が凝固速度と拡散係数との比によつて決定されることを示している。

したがつて定常状態では $C_X^S = C_X^L(0)$ から、界面では $C_X^{L(\alpha)} = C_X^L(0)/K_X^* - C_X^L(0)$ が成立するので、(3-55) 式は次式のようになる。

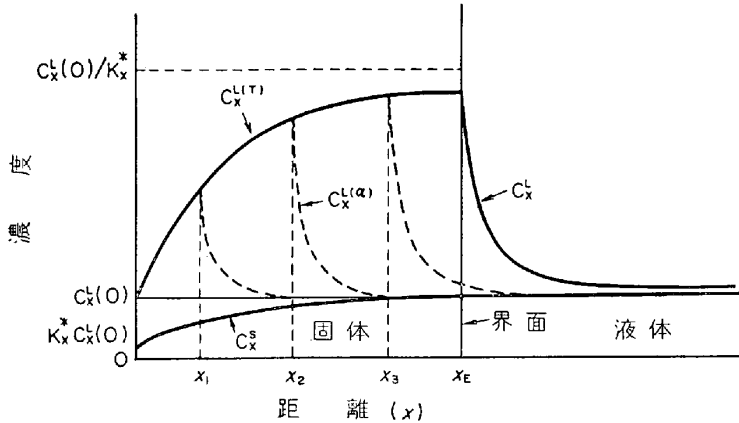
$$C_X^L = C_X^L(0) \left\{ 1 + \frac{1-K_X^*}{K_X^*} \exp\left(-\frac{Ux'}{D_X}\right) \right\} \dots\dots (3-56)$$

もし C_X^S が凝固の進行とともに $C_X^L(0)$ に接近する速度が $(C_X^L(0) - C_X^S)$ に比例すると仮定すると、(3-56) 式から平衡値 $C_X^L(0)$ に到達するまでの C_X^S 曲線の形が算出され次式のようになる。

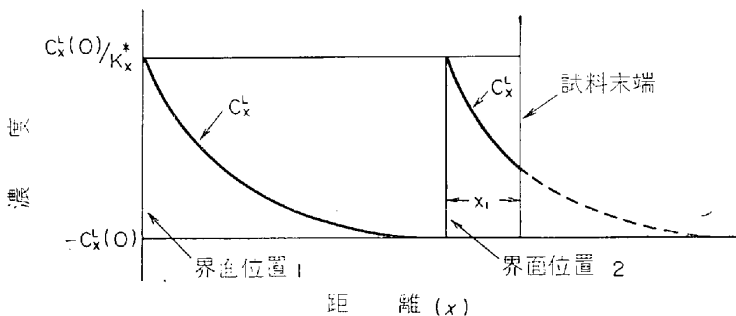
$$C_X^S = C_X^L(0) \{ (1-K_X^*) \times [1 - \exp(-K_X^* Ux/D_X)] + K_X^* \} \dots\dots (3-57)$$

第 23 図はこれを図示したものである。図中 $C_X^{L(T)}$ は界面における溶鉄の濃度、 $C_X^{L(\alpha)}$ は凝固した部分の凝固時における溶鉄の濃度分布を示している。

平衡条件に到達する前の領域はわずかであると考えられるが、この領域における溶鉄中の濃度分布の形は第 23 図に示されるように任意の位置 x において $C_X^{L(T)} = C_X^S / K_X^*$ であることから、 C_X^S より決定される。固液界面が $x=0$ から $x=x_E$ に進行するとき、任意の x における溶鉄の濃度分布の下の面積すなわち $C_X^{L(\alpha)}$ と $C_X^L(0)$ で囲



第23図 凝固初期における液体中の溶質濃度分布 $C_X^{L(\alpha)}$ と固体中の溶質濃度分布 C_X^S および成長中の界面における溶質濃度 $C_X^{L(T)}$ 。



第24図 (3-60) 式により計算した凝固試料最終端中の想定溶質濃度 $C_X^{L(T)}$ 。

まれた部分の面積は $C^L(0)$ と C_X^S で囲まれた部分の 0 から x までの範囲の面積に等しい (これは成分原子が保存されることによる)、なお、 $C^L(T)$ の形は次式で与えられる。

$$C_X^{L(T)} = \frac{C_X^S}{K_X^*} = C^L(0) \left\{ \frac{1-K_X^*}{K_X^*} \left[1 - \exp\left(-K_X^* \frac{Ux}{D_X}\right) \right] + 1 \right\} \dots\dots (3-58)$$

また、 $C_X^{L(\alpha)}$ は次式で与えられる。

$$C_X^{L(\alpha)} = C_X^L(0) \left\{ \frac{1-K_X^*}{K_X^*} \left[1 - \exp\left(-K_X^* \frac{U^2 t}{D_X}\right) \right] \exp\left(-\frac{U(x-Ut)}{D_X}\right) + 1 \right\} \dots\dots (3-59)$$

ここで t は時間を示し、 $x > Ut$ である。

つぎに、凝固の最終領域における固体鉄中の濃度分布について考える。この領域についての解析は、濃度が全く変化してしまうような一定の融体領域を考えねばならないので複雑である。したがつてこの領域における濃度分布を定量的に導出することは未だ試みられていない。しかし定性的な形については導出が可能である。

いま、 x' = 界面から融体中へ測られた距離

x = 試料の最初から測られた距離

H = 試料全体の長さ

x_1 = 界面から試料の末端までの距離

とすると、界面が末端に近づくにしたがい、 $x' \leq x_1$ の任意の位置における濃度は増加する。もしこの位置における濃度が第 24 図に示されるように一定であると仮定すると、定常状態の濃度分布 C_X^L が形成されるので、界面が $x = (H - x_1)$ に移動するにつれ固体鉄中に表われる $C_X^L(0)$ の過剰成分原子量は、 $x' = x_1$ から $x' = \infty$ までの C_X^L の積分によつて与えられ、(3-60) 式のようになる。

$$C_X^L(0) \frac{(1-K_X^*) D_X}{K_X^* U} \exp\left(-\frac{U x_1}{D_X}\right) \dots\dots (3-60)$$

この成分原子の量は第 24 図の界面位置 2 における曲線 C_X^L の点線部分の下の面積で示される。もしこの成分原子の量が、界面が $x = (H - x_1)$ の位置に達するまで固体中に排出されるとすれば、 $x' \leq x_1$ の任意の位置における溶鉄中の濃度は変化しない。また溶鉄中の濃度の変化は固体鉄の濃度の変化を引きおこすに必要なことから、界面が $x = (H - x_1)$ に達するまで固体鉄中に排出される $C_X^L(0)$ 以上の成分原子量は(3-60)式で与えられるよりも低くなければならない。(3-60) 式を試料の始端において積分された $C_X^L(0)$ 以下の不足分を与える同様の式と比較することにより、試料末端における固体鉄の濃度分布の形は、始端におけるそれに対比させることができる。試料の始端におけるある位置 $x = x_1$ から定常状態が形成される位置までの成分原子の不足分は(3-57) 式を積分することにより次式のように求まる。

$$C_x^L(0) \frac{1 - K_x^*}{K_x^*} \cdot \frac{D_x}{U} \exp\left(-K_x^* \frac{U x_2}{D_x}\right) \dots\dots\dots (3-61)$$

(3-60), (3-61) 式は $x_2 = x_1/K_x^*$ では等しい. したがって, 界面が x_2 にあるときには, 定常状態の濃度分布 C_x^L の下の面積で表示される量の成分原子,

$$\left[1 - \exp\left(-K_x^* \frac{U x_2}{D_x}\right)\right]$$

が界面の前面に移動する. また界面が試料の末端から $x_1 = K_x^* x_2$ に達したときには, この部分以上の成分原子がさらに界面前面に移動する. もし固体鉄の濃度が, 試料の始端から x_2 の位置において $C_x^L(0)$ と大差ない場合には, それは末端から $K_x^* x_2$ 以下の位置においても $C_x^L(0)$ と大差ない. 鉄の場合 $K_x^* < 1$ であるので末端における増加は, 始端におけるよりも急速に行なわれる.

もし前述のように, $x' \leq x_1$ の任意の位置において濃度の増加が行なわれないとすれば, 固体鉄の濃度は最終的に試料の末端で $C_x^L(0)/K_x^*$ に達する. したがって末端における固体鉄の濃度は, 一般に $C_x^L(0)/K_x^*$ よりも大になる. もし $C_x^L(0)$ が十分大であるとすれば, その結果として鉄中に第2の相の形成が考えられる. たとえば C_x^V を二元共晶系の共晶点での固溶限とすると, 第2の相が生成されるとき, 溶鉄中の濃度は共晶組成 C_x^E よりも大になる. また試料の末端においては $C_x^S > C_x^L(0)/K_x^*$ であるので溶鉄中の濃度は $C_x^L(0)/(K_x^*)^2$ より大になる. それ故, もし $C_x^L(0)/(K_x^*)^2 > C_x^E$, すなわち $C_x^L(0) > (K_x^*)^2 C_x^E$ のときは, 核生成の行なわれる条件下で第2の相が生成される. したがって初濃度 $C_x^L(0)$ が $K_x^* C_x^V$ よりも大であるとすれば第2の相が生成される.

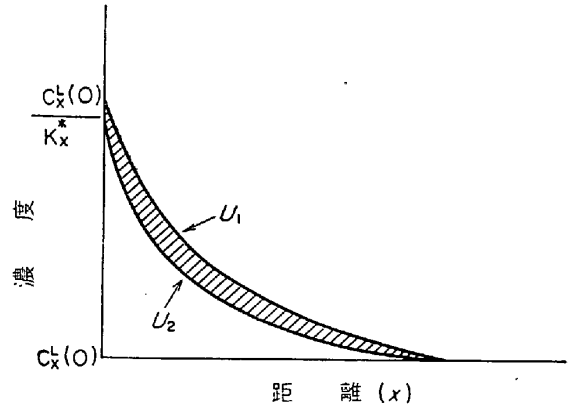
つぎに凝固速度の変化が濃度分布におよぼす影響について述べる. 凝固速度 U が増加すると, C_x^L 曲線は第25図に示すように急勾配になるが, 濃度分布が新しい凝固速度に対して定常状態に達すると, 界面における濃度は再び $C_x^L(0)/K_x^*$ になる. 第25図中2曲線間の斜線部分の面積は, 凝固速度の変化による固体鉄中の濃度分布の変化を示すものである. 一方 U が減少すると, 固体鉄に侵入する成分原子の量は第26図に示されるように一時的に減少する. もし, $U_2 > U_1$ とすれば, 界面で溶鉄中に排出される成分原子の量は濃度勾配にしたがつて拡散する以上になる. したがって界面の濃度は増加する. その際濃度勾配は急になり, 濃度分布の変化とともにそこを拡散していく成分原子の量は U_2 の支配下で供給される量に等しくなるまで増加する. 2つの定常状態の間で, C_x^L は界面での U の変化, すなわち U_1 と U_2 に依存する量とともに増加する. もし U_1 が大であれば, 濃度分布 C_x^L は本質的に界面に近接するせまい範囲に制限され, U_2 に対する濃度分布の変化は界面のごくわずかな移動により生じる. このような場合, 固体鉄の濃度は急激に上下する.

U の変化の結果として固体鉄中に現われる成分原子の量は (3-56) 式を U_1 から U_2 まで積分することにより算出され, (3-62) 式で与えられる.

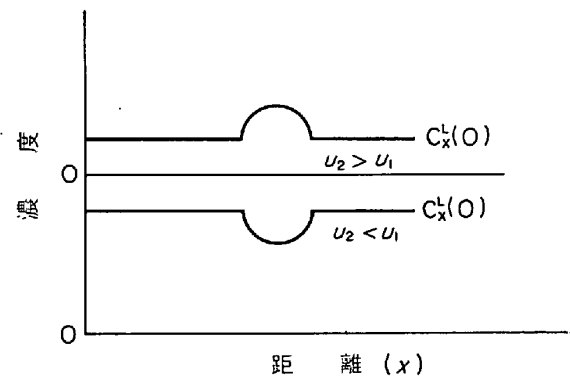
$$\Delta C_x^S = C_x^L(0) \cdot \frac{1 - K_x^*}{K_x^*} D_x \left(\frac{1}{U_1} - \frac{1}{U_2}\right) \dots\dots\dots (3-62)$$

結論として, 液相中に攪拌(対流などの mass motion) がある場合の濃度分布は第19図のようになるのに対して, 攪拌がない場合は第27図のようになる.

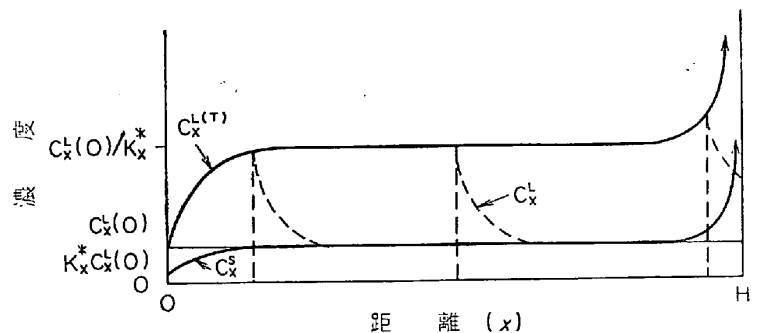
ただし, これらの取扱いに対して多少の疑問点が提出されている³⁴⁾⁴⁸⁾ことを付記する.



第25図 成長速度 U_1 および U_2 における凝固前面での液体中の定常状態の溶質濃度分布⁴⁷⁾.



第26図 成長速度の変化によつてもたらされる固体中の溶質濃度分布の変化⁴⁷⁾.



第27図 固体中の溶質濃度分布 C_x^S および成長しつつある界面での液体中の溶質濃度分布 $C_x^{L(T)}$, 破線 C_x^L は種々の界面位置における液体中の濃度分布⁴⁷⁾.

4. 結 言

溶鋼の凝固と偏析の理論を述べるにあたり, 2章では

凝固に関する基礎理論を溶鉄、溶鋼にとらわれることなく、ひろく金属一般の凝固と考えて論述した。しかし2章における固体、液体の差異、固体、液体の界面、凝固の機構、核生成と成長、凝固組織の形状などに関する記述は溶鋼の凝固にも十分適用され得るものである。

また、3章では著者の研究室で行なわれた、凝固過程における濃化現象についての理論的、実験的研究の概要を述べた。これらはいずれも一次元としての取扱いであるので、実際の凝固にあたっては凝固を支配する方向についての定性的議論である。これを定量的議論にするためには、2次元、3次元の場合について考察する必要がある。しかし、本稿の議論も3次元の凝固の基本的挙動を明らかにするためには十分有用であり、いきなり、実際の凝固条件に近いモデルが考えられないので、このように単純化されたモデルから解明していく必要がある。

なお、本稿では現場技術的なことや、それにとりまなう理論についてはいつさい触れなかつた。これらについては専門書を参照願いたい。最近、リムド鋼塊の偏析についての解説が田島、伊藤⁴⁹⁾によつてなされている。

文 献

- 1) 下地: 金属学会報, 5 (1966), p. 551
斎藤, 白石: 学振資料 19 委 8282 (1966) などが解説している
- 2) 丹羽: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1675
- 3) B. CHALMERS: Principles of Solidification (1964) John Wiley & Sons, Inc. (New York) この本は数式についての誤りが目立つので注意が必要
- 4) American Society for Metals: Liquid Metals and Solidification (1958) A. S. M. (Cleveland)
- 5) W. C. WINEGARD: An Introduction to Solidification of Metals (1964) The Institute of Metals (London)
- 6) 丹羽, 下地, 新明: 学振資料 19 委 6765 (1962)
- 7) 丹羽, 下地, 新明: 学振資料 19 委 6945 (1962)
- 8) 丹羽, 新明, 生島: 学振資料 19 委 8107 (1966)
- 9) F. BURTON et alii.: Phil. Trans. Roy. Soc., 243 (1951), p. 209
- 10) K. A. JACKSON: Growth and Perfection of Crystals, ed. Doremus et alii. (1958) John Wiley & Sons Inc. (New York) p. 319
- 11) K. A. JACKSON: Acta Met., 7 (1959), p. 148
- 12) K. A. JACKSON: 文献 3), p. 174
- 13) J. W. CAHN: Acta Met., 8 (1960), p. 554
- 14) B. CHALMERS: Trans. AIME, 200 (1954), p. 200
- 15) K. A. JACKSON and B. CHALMERS: Can. J. Phys., 34 (1956), p. 473
- 16) B. CHALMERS: Physical Metallurgy, (1959), p. 85, John Wiley & Sons, Inc. (New York)
- 17) R. KAISCHER et alius: Z. Physik. Chem., 170 (1934), p. 295
- 18) M. I. VOLMER et alius: Z. Physik. Chem., A154 (1931), p. 97
- 19) W. B. HILLIG et alius: J. Chem. Phys., 24 (1956), p. 219
- 20) B. CHALMERS: 文献 3), p. 45
- 21) J. J. KRAMER et alius: J. Chem. Phys., 37 (1962), p. 841
- 22) W. A. TILLER: 文献 3), p. 46
- 23) J. H. HOLLOMAN, D. TURNBULL: Progr. in Met. Phys., 4 (1953), p. 333 など
- 24) D. TURNBULL: J. Chem. Phys., 20 (1952), p. 411
- 25) J. C. FISHER: 文献 3), p. 105
- 26) G. HORVAY, J. W. CAHN: Acta Met., 9 (1961), p. 695
- 27) G. F. BOLLING et alius: J. Appl. Phys., 32 (1961) p. 2587
- 28) D. E. TIMKEN: Soviet Phys., Doklad, 5 (1960) p. 609
- 29) J. W. CAHN: 文献 3), p. 108
- 30) F. WEINBERG and B. CHALMERS: Can. J. Phys., 30 (1952), p. 488
- 31) B. CHALMERS: 文献 3), p. 117
- 32) B. CHALMERS: 文献 3), p. 168
- 33) A. HAYES and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 135 (1938), p. 85
- 34) W. G. PHANN: Trans. AIME, 194 (1952), p. 747
- 35) W. G. PHANN: Zone Melting (1958), p. 11, John Wiley & Sons, Inc. (New York)
- 36) J. A. BURTON et alii.: J. Chem. Phys., 21 (1953), p. 1987
- 37) N. H. M. LIGHTFOOT: J. I. S. I., 119 (1929), p. 364
- 38) M. BOLL: Tables Numèriques Universelles
- 39) J. DUFOLT et alius: Rev. Met., 51 (1953), p. 623
- 40) 前川, 中川, 百瀬: 鉄鋼協会, 金属学会北海道支部, 昭和 37 年秋季講演会
- 41) 丹羽, 下地, 門, 渡辺, 横川: J. Metals, 9 (1957), p. 69
- 42) W. C. JOHNSTON et alius: Trans. AIME, 221 (1961), p. 331
- 43) F. WEINBERG: Trans. AIME, 221 (1961), p. 844
- 44) A. RIST and J. CHIPMAN: Physical Chemistry of Steelmaking (1956) John Wiley & Sons, Inc. (New York)
- 45) D. STOCKDALO: J. Inst. Metals, 45 (1931), p. 127
- 46) O. KUBASCHEWSKI et alius: Metallurgical Thermochemistry (1958) Pergamon Press (London)
- 47) W. A. TILLER, K. A. JACKSON, J. W. RUTTER and B. CHALMERS: Acta Met., 1 (1953), p. 428
- 48) C. WAGNER: Trans. AIME, 200 (1954), p. 154
- 49) 田島, 伊藤: 学振資料 19 委 8488 (1967)