

## (223) 固・液共存相を考慮した実効分配係数の理論解析

名古屋大学工学部

○浅井 滋生, 靱 巖

1. 緒言 従来、凝固に伴う濃化現象を説明するためのモデルが種々提出されているが、それらは、(1) 閉じた系を対象とするもの(平衡、非平衡凝固モデル<sup>1)~3)</sup>、(2) 固・液界面を平板とみだしたモデル<sup>4),5)</sup>、(3) 固・液共存相を考慮したモデル<sup>6),7)</sup>に分類される。溶融鉄炭素合金の凝固現象の理論解析では、固・液共存相を考慮する必要がある。(3)に属するものに、樹間での温度勾配を一定と仮定したものの、固・液共存相内に不連続 $\Gamma$ 相を仮定したもの<sup>8)</sup>があるが、両者とも、採用した仮定に若干問題があるように考えられる。本報では、固・液共存相内での熱と物質の同時移動を考慮して実効分配係数を理論的に誘導する。

2. 理論解析 共存相内融液の溶質についての物質収支(固相内拡散 $\Gamma$ ):  $f(\partial C/\partial t) = D\{\partial(f \cdot \partial C/\partial x)/\partial x\} + C(1-K)\{\partial(1-f)/\partial t\} \dots (1)$ 、共存相内の熱収支:  $C_p \rho (\partial \theta/\partial t) = \kappa(\partial^2 \theta/\partial x^2) + \Delta H \cdot \rho \{\partial(1-f)/\partial t\} \dots (2)$ 、共存相内には組成的過冷 $\Gamma$ と仮定すると、 $\theta = \theta_m + mC \dots (3)$  次に、 $R$ -一定の場合の関係( $\partial/\partial t = -R(\partial/\partial x)$ )を適用して、(1)、(2)式を書き換え、(3)式を(2)式に代入して $\theta$ を消去した後、無次元化を行おうと(4)、(5)式が得られる。 $\partial C/\partial x^2 + \{(1/f)(\partial f/\partial x) + \xi\}(\partial C/\partial x) + \gamma(1/f)(\partial f/\partial x)C = 0 \dots (4)$ 、 $\partial^2 C/\partial x^2 + \alpha(\partial C/\partial x) + \beta(\partial f/\partial x) = 0 \dots (5)$  (4)式で $f \rightarrow 0$ として(6)式が得られる。 $X=0$ で $f=0$ 、 $\partial C/\partial X = -\gamma C \dots (6)$ 、さらに、 $X=1$ で $f=1$ 、 $C=1 \dots (7)$ 。基礎式(4)、(5)式を境界条件(6)、(7)式のもとで解くことにする。 $f = \lambda C + (1-\lambda)$ と仮くと、解が次のように得られる。 $C = P/(\alpha + \beta\lambda) + \{1 - P/(\alpha + \beta\lambda)\} \cdot \exp\{(\alpha + \beta\lambda)(1-X)\} \dots (9)$ 、ただし、 $\lambda \equiv \{(Le)(1-K/2) - 1\}/A'$ 、 $P \equiv (\alpha + \beta\lambda - \gamma)C^*$ 、 $C^*$ は $X=0$ での濃度であり、 $C^* = \{(Le)(2-K) - 2(A'+1)\}/\{(Le)(2-K) - 2\} \dots (10)$  共存相外側に(1- $\phi$ )の未凝固の液相があり、それが完全混合状態にあるとすれば次式が書ける。 $-(D/l)(\partial C/\partial X)_{x=1} \cdot C_b = (1-\phi)(\partial C_b/\partial t) \dots (11)$  (11)式に(9)式を代入し、 $\phi=0$ で $C_b=C_0$ として解き、実効分配係数 $K^*$ を求めると(12)式が得られる。

$$K^* = \frac{K}{1-K} \left[ \{(1-K) - \phi\} (1-\phi)^{K-1} + \phi \right] \dots (12) \quad E \equiv 1, \quad \phi = \frac{AK}{Le(2-K) - 2}$$

(12)式は、 $Le = \infty$ ある、いは $A=0$ のもとでは $\phi=0$ となり、従来知られている非平衡凝固式に一致する。 $\Gamma$ は、(9)式と(4)式ある、いは(5)式を用いて、(8)式が誘導できるので、(9)式は厳密解であることがわかる。  
3. 結論 (1) 共存相を考慮した実効分配係数は(12)式で示される。(2) 共存相内液相分率と濃度(あるいは温度)の間には直線関係がある。

[記号]  $A \equiv \Delta H/mC_p$ 、 $A' \equiv \Delta H/mC_b C_p$ 、 $C = c/C_0$ 、 $C$ : 濃度、 $C_b$ : 液本体の濃度、 $C_0$ : 初期濃度、 $C_p$ : 比熱、 $D$ : 拡散係数、 $f$ : 共存相の液相分率、 $\phi$ : 銜型内の固相と共存相の分率、 $\Delta H$ : 凝固潜熱、 $K$ : 平衡分配係数、 $K^*$ : 実効分配係数、 $k \equiv \kappa/C_p \rho$ : 熱伝導係数、 $Le$ : レイス数( $kl/D$ )、 $l$ : 共存相厚み、 $m$ : 液相線の傾き、 $R$ : 凝固速度、 $t$ : 時間、 $X \equiv x/l$ 、 $x$ : 距離、 $\alpha \equiv Rl/k$ 、 $\beta \equiv \Delta H \rho R l / \kappa \theta_0$ 、 $\gamma \equiv \xi(1-K)$ 、 $\theta$ : 温度、 $\theta_m$ : 純物質の融点、 $\kappa$ : 熱伝導度、 $\xi \equiv Rl/D$ 、 $\rho$ : 密度

[文献] 1) E. Scheil: Z. Metallk., 34(1942), 70, 2) W. G. Pfann: Trans. AIME, 194(1952), 747, 3) H. D. Brody, et al.: Trans. AIME, 236(1966), 615, 4) W. A. Tiller, et al.: Act. Met., 1(1953), 428, 5) J. A. Burton, et al.: J. Chem. Phys. 21(1953), 1987, 6) T. F. Bower, et al.: Trans. AIME, 236(1966) 624, 7) 高橋ら: 凝固現象協議会提出資料(S 49, 9月)