

論 文

UDC 621.746 : 669.14-412 : 621.746.01 : 620.192.43

逆 V 偏析生成に関する理論解析およびモデル実験*

浅井 滋生**・佐原 崇彦***・鞭 巖**

Theoretical Analysis and Model Study of the Formation of A-Type Segregation in Ingot

Shigeo ASAI, Takahiko SAHARA, and Iwao MUCHI

Synopsis:

To clarify the mechanism causing "channel-type" segregation, model experiments are conducted with aqueous solutions of NH_4Cl to make formation processes of the channels and flow pattern in the mushy zone visible.

By taking account of the observed results, theoretical analysis of the simultaneous heat, mass and momentum transfer in the mushy zone is carried out to develop a mathematical model for the "channel-type" segregation.

The instability of the system which might lead to the occurrence of the "channel-type" segregation is qualitatively considered, followed by a quantitative treatment with the aid of the model.

The experimental results obtained by other investigators with regard to the formation of the "channel-type" segregation are interpreted on the basis of the numerical results obtained from the model.

1. 緒 言

キルド鋼塊の逆 V 偏析の生成機構について、従来、数多くの研究^{1)~22)}がなされているが、そのほとんどが逆 V 偏析生成機構を実験結果に基づいて定性的に検討したものである。それらの要約は、萩原ら¹⁾および成田ら¹⁹⁾によつて紹介されている。従来の研究結果は、逆 V 偏析生成原因の相違に着目して、次の二つに大別できる。

(1)濃化溶鋼の浮上説に基づくもの^{7)~22)}、(2)それ以外の原因(たとえば、凝固収縮およびそれに伴つて発生する割れ、あるいは鋼中で生成されるガス気泡など)に基づくものである^{1)~6)}。

最近の多くの研究は(1)の濃化溶鋼浮上説を指向しているように見受けられるが、さらに、逆 V 偏析の生成場所によつて、(i)共存相内でゴーストが形成されるとする説^{17)~22)}と、(ii)濃化溶鋼が凝固前面に押し出されてゴーストが形成され、その結果ゴーストの傾斜方向は凝固速度と濃化溶鋼の上昇速度の合成方向になるとする説^{7)~16)}にわけられる。

逆 V 偏析生成機構を定量的に解析した報告は見あたら

ないが、中心偏析に関連した問題では、MEHRABIAN ら¹⁹⁾が、凝固収縮と密度差によつて誘発される共存相内の流動について定量的解析を試みている。その解析は、共存相の温度の時間的な推移をあらかじめ与えて、運動量収支式と物質収支式を解いたもので、厳密に、共存相内の熱と物質および運動量の同時移動を考慮したことにはなっていない。しかし、この研究は、従来の定性的な研究とは異なり、初めて、共存相内での流れの定量化を試みている点、および、チャンネル型の偏析生成につながると考えられる“共存相内流れの不安定現象”に初めて言及している点で注目すべき研究である。さらに、最近、FLEMINGS²⁰⁾は、定性ではあるが、逆 V 偏析生成機構を“不安定現象”に関連させて述べるとともに、その“不安定現象”の発生には濃化液の密度変化が重要な効果を及ぼすことを示唆している。

以上述べたように、逆 V 偏析生成機構は次第に解明されてきているが、その定量的な解析はまだ満足に行なわれていない現状である。生成機構の解明が困難な原因として、チャンネル型の偏析は共存相内の温度分布、濃度分布、固相率分布、自然対流に基づく流速分布など、多

* 昭和 51 年 4 月 本会講演大会にて発表 昭和 51 年 9 月 20 日 受付 (Received Sept. 20, 1976)

** 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 トピー工業) (Faculty of Engineering, Nagoya University)

くの要因が相互に関連して生じる複雑な現象であること、また、鋼塊の凝固過程では逆V偏析生成過程を直接観察できないことなどが考えられる。

本研究では、塩化アンモニウム・水系の低温模型実験を行なつて、その凝固過程で生成される逆V偏析を直接観察し、その観察結果に基づいて、共存相内の熱と物質と運動量の同時移動を考慮し、熱収支、物質収支、運動量収支からなる数学的モデルを展開して、逆V偏析生成現象を定量的に検討する。

2. 実験方法および結果

エチルアルコールとドライアイスを装入した冷却槽に両端を接触させた二次元の透明ビニール製の鋳型 ($30 \times 6 \times 1 \text{ cm}^3$) 内へ、 90°C に加熱した 40% (wt) 塩化アンモニウム水溶液を注入して、逆V偏析の生成過程の推移を鋳型背面から透過光によつて写真撮影した。

Photo. 1 の(A)~(F)は、凝固時間の経過に伴う共存相内の状態の変化を示すものである。各写真とも両端に見える黒い部分が固相であり、固相にはさまれた灰色に見える部分はすべて共存相である。高い濃度 (40%) の

NH_4Cl 溶液を採用したため、凝固経過時刻の比較的早い時期に未凝固域のほぼ全域が共存相となつている。

凝固初期に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様子が見られる。たとえば、(B)の矢印で示した2本のチャンネルは(C)では統合されて1本の大きなチャンネルになつているが、その傾きはより垂直方向に変わつている。比較的大きなチャンネルが形成されると、その周辺に存在していた小さなチャンネルは発達が抑制されてやがて消失する。たとえば、(A)の左側の固相付近に見られる多くの小さなチャンネルは、(B)では1本の太いチャンネルになつている。その結果、(C)、(D)のように、発達した太いチャンネルがある程度の間隔を持つて残存することになる。このチャンネルの形状は逆V型であり、その傾きは凝固の進行に伴つて垂直方向に向きを変える。

また、Photo. 1. の(C)と(D)にみられるように、共存相の中心付近においては、凝固の中期あたりからV型のチャンネルが現われるようになり、末期にはこれがいつそう明瞭になつている。これら逆V型およびV型のチ

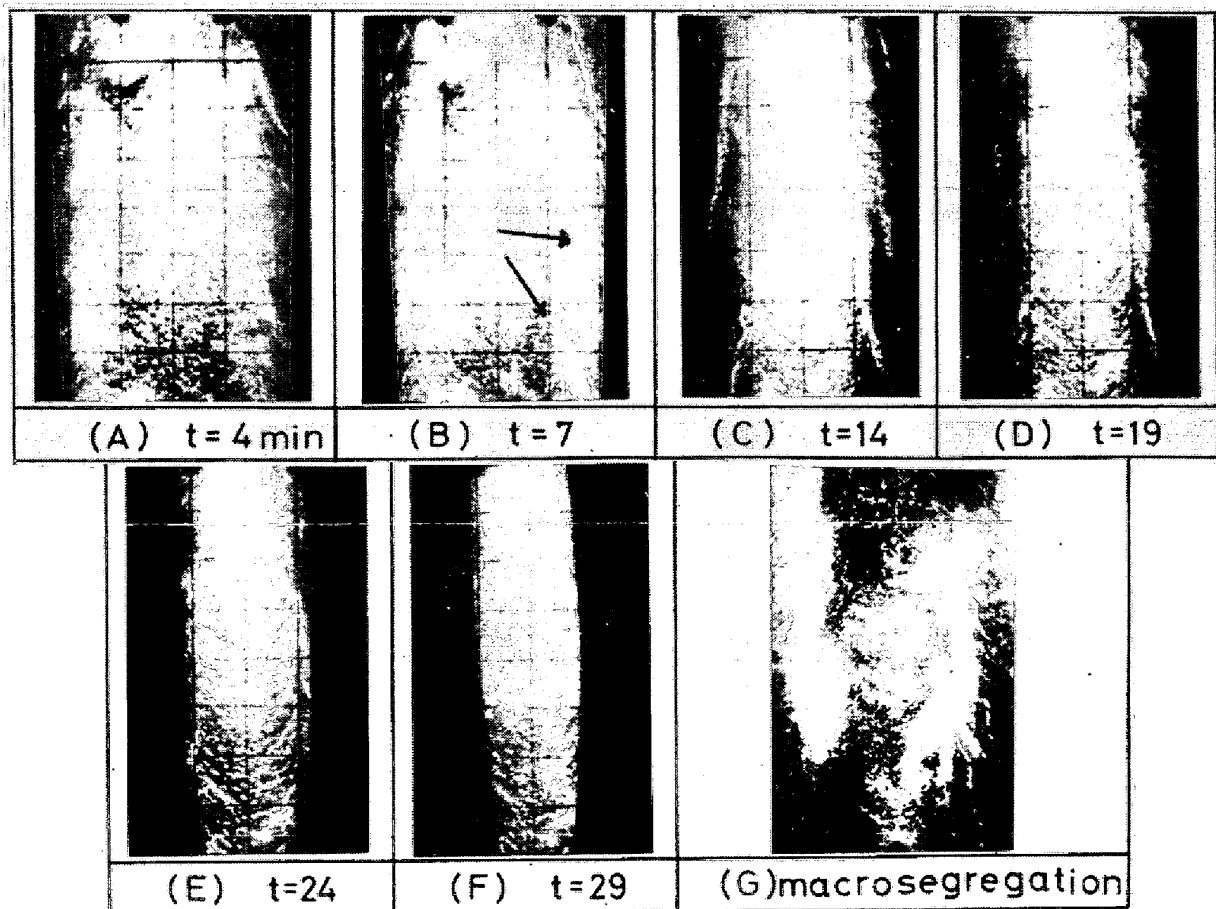


Photo. 1. Transitional behaviors of "channel-type" segregation in the mushy zone during freezing of NH_4Cl solutions.

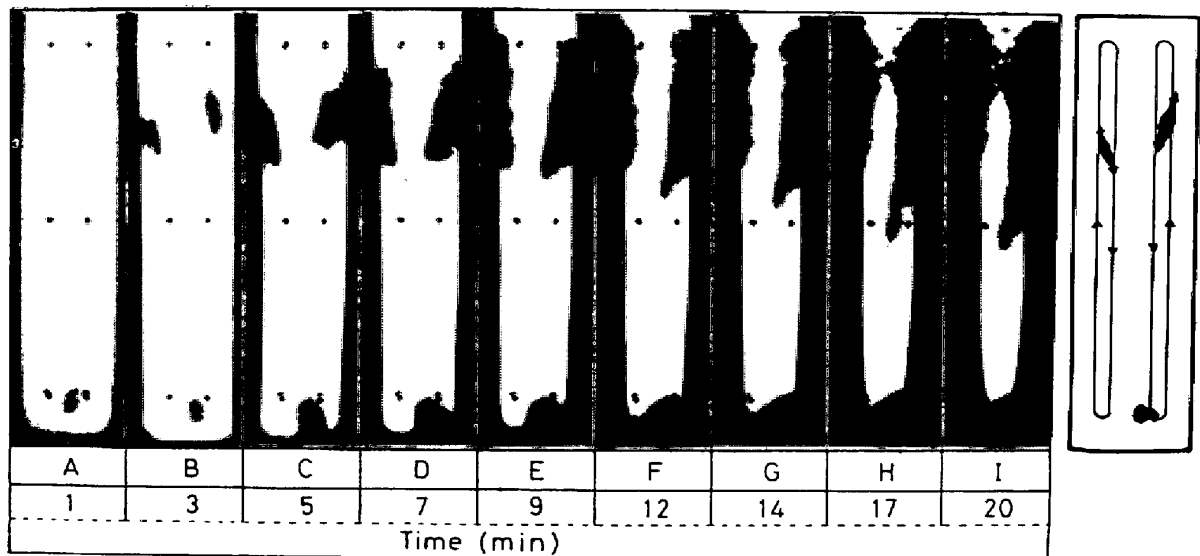


Photo. 2. Transitional dispersion of dye tracer in the mushy zone during the freezing of NH_4Cl solutions and its schematic representation.

チャンネルは、(E)と(F)のように、最後には、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その成長を終える。

凝固完了後、冷却槽内の冷却剤を除去して、背面から撮影用ランプによりほぼ均一に加熱すると、水の濃化部から優先的に溶解し、マクロ偏析の分布を観察できるが、これを透過光によつて撮影したのが Photo. 1 の (G)である。この写真には逆VおよびV偏析が認められ、これら偏析線の形状および位置は固相内に捕えられる直前における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。

以上のことより、Photo. 1 の(A)~(F)に見られたチャンネルは、その周囲よりも、水の濃度が高い濃化線であることが確認されたことになる。

本実験で観察したチャンネルの発達現象では、固液共存相内での融液の流動が主な要因になっていると考えられるので、共存相内にトレーサーとして過マンガン酸カリウムの結晶片を入れ、この結晶片が溶解して着色した液の動きを時間経過に伴つて写真撮影し、共存相内での流れのパターンを調べた。その結果を Photo. 2 に示す。共存相はデンドライト構造になっているため、樹間で流管が複雑に入り組み、その結果、2次元装置で写真撮影すると、厚み方向で流線が重なつて撮映され、きれいな流線にならないで、着色部分が分散して拡がっていくように見える。しかし、この拡がりも、模式図に示したように、一定の方向性を持っている。すなわち、共存相内の3箇所に入れたトレーサーの分散過程から、固相面近傍においては上昇流が、共存相の中心部付近では下降流が存在することがわかる。

このような流れのパターンが起こる原因は、既に McDONALD ら²²⁾や FLEMINGS²⁰⁾が述べているように、温度および濃度分布に基づく密度差によるものと考えられる。共存相内融液の温度と濃度を直接測定する目的で、検出端を共存相内に挿入すると、検出端がデンドライト組織の成長に影響し、その結果、融液の流れのパターン

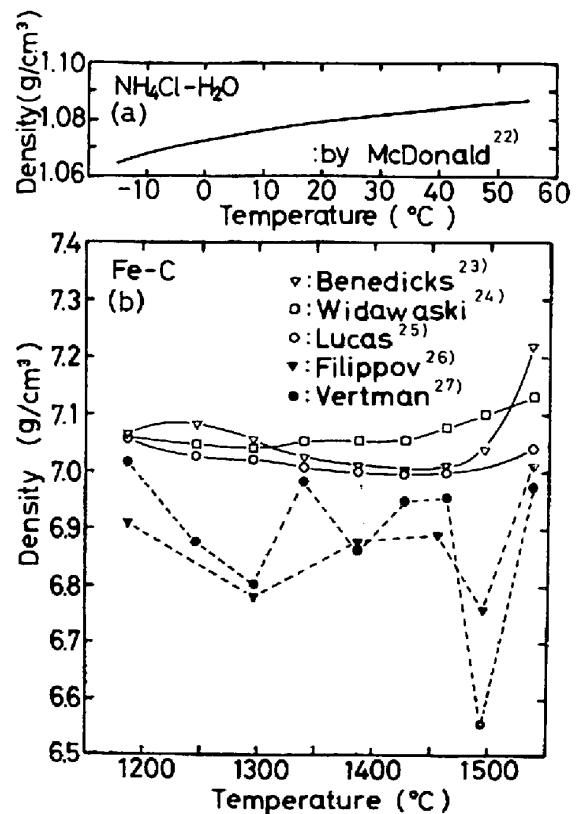


Fig. 1. Thermal variations in densities of (a) NH_4Cl solution and (b) Fe-C system under the saturated state.

が変化するものと推察される。そのため、融液の温度と濃度の関係を正確に測定することは、現時点では技術的に極めて困難であると考えられる。しかしながら、共存相内の結晶の成長形態は樹枝状であり、固・液間の接触面積は非常に大きくなっているため、従来、共存相内融液の密度の算出に当たって、共存相内融液は飽和状態（融液の温度と濃度の関係が液相線によつて表わされる。）にあるという仮定が採用²⁰⁾³⁰⁾されている。ここでも、同様な仮定のもとで、McDONALD²²⁾によつて示された固液共存状態下での塩化アンモニウム・水系の密度の温度変化の図を Fig. 1 (a) に示した。この図から、飽和状態の塩化アンモニウム水溶液の密度は温度の上昇に伴つて増加することがわかる。したがつて、温度の低い固相面近傍では液の密度が小さいが、固相面から離れた位置では温度が高いため液の密度は大きくなる。この密度差が駆動力となつて、前述のような流れのパターンが生じたと考えられる。

溶鋼の場合にも、共存相内の流れのパターンを推察するためには、共存相内溶鋼の温度と濃度の関係を知る必要があるが、従来、この関係を直接測定したデータは報告されていない。FLEMINGS²⁰⁾および高橋²⁹⁾は、液相線の温度・濃度関係と密度の温度・濃度依存性、および平衡凝固式と非平衡凝固式を用いて、デンドライト樹間融液の密度の温度・濃度依存性を調べているが、採用した密度の温度・濃度依存性を表わす式の信頼性に多少問題があるように考えられる。ここでは、液相線温度より高い温度での種々の濃度で測定された密度のデータを用いて、これを液相線温度まで外挿することによつて、炭素飽和状態の溶鉄の密度の温度変化を求め、Fig. 1 (b) に示した。ここに採用したデータ^{23)~27)}の一連の外挿値の中には、大きなばらつきがあつて、信頼性に欠けるもの（破線）もあるが、その結果（実線）はほぼ類似した傾向を示している。すなわち、炭素飽和溶鉄の密度は、

高温領域においては温度が高いほど大きく、低温領域においては、温度の上昇に伴つて多少低下するか、あるいは、ほとんど影響を受けないという傾向を示している。実際の溶鋼は炭素以外にも種々の成分を含んでいるので正確にはいえないが、成分によつては、飽和溶鉄の密度が温度の上昇に伴つて大きくなり、その結果、塩化アンモニウム・水系溶液と同様な流れのパターンを示す可能性は十分あると推察される。

3. 鋼塊におけるチャンネルの生成機構

上述のように、共存相内の融液が Fig. 2 (a) に模式的に示すような挙動をすると考えられるので、濃化液が X 軸の原点の方向へ A から B へと移動する場合、溶融金属系では伝熱速度が物質移動速度に比べてはるかに速いため（Lewis 数 $= Sc/Pr \gg 1$ ）、移動した流体素片の濃度・温度関係は Fig. 2 (b) に示すように、a から b でなく、a から b' への移動する。次に、B 点において、b' の状態はより安定な液相線上の状態 b'' に移行しようとするため、B 点で固相の融解が進むことになる。一度、融解が起これると、その部分の液相分率は周囲より高くなるが、その際、共存相内の流体は液相分率の高い部分（流通抵抗の低い部分）に集中して流れるため、ますます B 点における液相分率が大きくなるという不安定現象が生じることになる。その結果、偏析線が形成されることになる。このようにして大きな偏析線が形成されると、偏析線の流通抵抗はその周囲より低いため、その周囲の濃化液はこの偏析線に向かつて流れる傾向がある。その結果、それ以前の流れのパターンが変化することになる。したがつて、大きな偏析線の周囲に以前から小さな偏析線が存在していても、濃化液が流通しなくなるため、周囲の小さな偏析線は次第に消失していくことになるものと考えられる。

同様の説明は、中心部に生じる V 偏析にも適用できると推察される。中心部では、X の負方向の流れは B 点から C 点（Fig. 2 (a) 参照）へと下向きに流れるため、V 偏析が形成されるようになる。V 偏析に見られる周期性が生ずる原因については、従来、十分よく説明されているとはいえないが、上述のように、大きなチャンネルの周囲に存在する小さなチャンネルは消失していく傾向があることを考えれば、周期性が現われる可能性があると考えられる。

塩化アンモニウム・水系と溶鋼の凝固との主要な相違点は、凝固の際、前者は体積が膨張するのに対し、後者は収縮することである。そのため、鋼の V 偏析の場合には、凝固収縮（サクション）による共存相内の流れも考

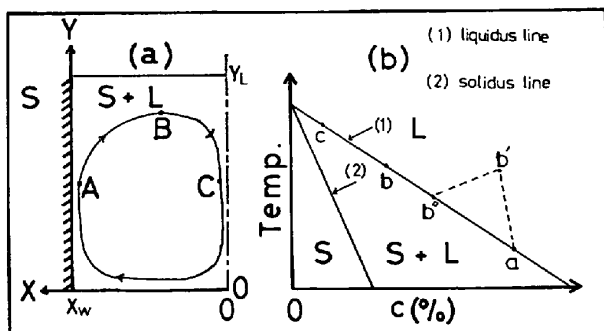


Fig. 2. Schematic view of (a) the flow pattern in mushy zone and (b) the relationship between the temperature and the concentration of interdendritic liquid.

慮する必要があり、V偏析はさらに助長されることになる。しかし、上述の流れの挙動と凝固収縮とのいずれがV偏析の主要原因であるかについては、定量的な解析を待たねばならないが、本実験で示されたように、凝固膨張する系においてもV偏析が生成されることから、鋼のV偏析も、上述のような流れの挙動に基づくV偏析生成機構によつて生成される可能性が十分あることを示唆したい。

上述したように、逆V偏析の生成が共存相内の負方向の流れによつて誘発されるとすれば、そのような流れを引き起こす直接の原因は共存相内融液の密度が凝固の進行に伴つて減少することにあると考えられる。

SMELTZER²⁸⁾はステンレス鋼の freckle (はん点) がシリコン濃度を下げることによつて防止できることを経験的に見出した。また、最近、鈴木¹⁴⁾は鉄より原子番号の小さいバナジウムを添加すると逆V偏析は助長され、逆に鉄より原子番号の大きいモリブデンを添加すると逆V偏析が消失することを実験によつて見出している。鉄より原子番号の小さいシリコンやバナジウムの添加元素は濃化に伴つてその密度が減少し、モリブデンはその逆となることが予測されるので、上述のマクロ偏析生成機構はこれらの実験結果と矛盾しないことがわかる。

4. 逆 V 偏析の数学的モデル

上述の流れの挙動が逆V偏析の生成に重要な影響を及ぼすという観点に基づいて、以下の理論解析を行なう。

共存相内の液相分率を ϵ とすれば、共存相内の融液についての連続の式は次のようになる。

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} + \frac{\partial(\epsilon u)}{\partial X} + \frac{\partial(\epsilon v)}{\partial Y} = 0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

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。

$$\frac{\partial(\epsilon u)}{\partial X} + \frac{\partial(\epsilon v)}{\partial Y} = 0 \quad \dots\dots\dots (1')$$

多孔質材料中を流れる流体の流速が圧力勾配に比例するという Darcy の法則が、合金の凝固にみられる共存相にも適用できるものと仮定すれば、次のような運動方程式が導かれる。

$$u = -\frac{k}{\mu \epsilon} \cdot \frac{\partial p}{\partial X} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$v = -\frac{k}{\mu \epsilon} \cdot \frac{\partial p}{\partial Y} - \frac{k \rho g}{\mu \epsilon} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 k は透過率で、孔の大きさと液相分率によつ

て決まる定数である。この関数は Kozeny Carman の式に基づいて次の(4)式^{30),31)}で示される。

$$k = \frac{1}{5S_v} \cdot \left\{ \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2} \right\} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 S_v は充てん物質の単位体積に対する表面積として定義される容積比表面積である。(4)式を共存相に適用する場合、デンドライトアームの比表面積を求める必要が生じる。単純化のため、デンドライトアームが円錐形状であるとすれば次のように表わされる。

$$S_v = \frac{6}{S_{II}} \sqrt{1 + (S_{II}/2h)^2} \approx 6/S_{II} * \quad \dots\dots\dots (5)$$

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式は次のように書ける。

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \epsilon u \frac{\partial T}{\partial X} = \frac{\kappa}{c_p \rho} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial X^2} + \frac{(-\Delta H)}{c_p} \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial t} \quad \dots\dots\dots (6)$$

ただし、高さ方向(Y)での温度勾配は、水平方向(X)でのそれに比べて十分小さいものとして省略した。

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

$$\epsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \epsilon u \frac{\partial C}{\partial X} + \epsilon v \frac{\partial C}{\partial Y} = \epsilon D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + \epsilon D \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} + (1-K)C \frac{\partial(1-\epsilon)}{\partial t} \quad \dots\dots\dots (7)$$

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 = $Re \cdot Sc \gg 1$)、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。

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial X} + v \frac{\partial C}{\partial Y} = -\frac{(1-K)C}{\epsilon} \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial t} \quad \dots\dots\dots (8)$$

共存相内の融液は液相線上の温度と濃度の関係に従つて変化するものとすれば、その温度(T)と濃度(C)の関係は次式で示される。

$$T = T_0 + mC \quad \dots\dots\dots (9)$$

(8)式と(9)式からCを消去し、高さ方向での温度勾配を省略すると(10)式が得られる。

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} = \frac{\epsilon}{(1-K)(T_0 - T)} \left\{ \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial Y} \cdot \frac{\partial T}{\partial X} \right\} \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここで、 ϕ は流れの関数であり、次の(11)式で定義される。

$$u = \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial Y}, \quad v = -\frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial X} \quad \dots\dots\dots (11)$$

次に、(2)、(3)式から $(\partial p/\partial X)$ 、 $(\partial p/\partial Y)$ を消去し、(11)式を代入して整理すると(12)式が得られる。

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial Y^2} + \frac{\partial}{\partial X} \left(\ln \frac{\mu}{k} \right) \frac{\partial \phi}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial Y} \left(\ln \frac{\mu}{k} \right) \frac{\partial \phi}{\partial Y} = -\rho_0 \beta \left(\frac{\partial T}{\partial X} \right) \left(\frac{kg}{\mu} \right) \quad \dots\dots\dots (12)$$

* この近似は、デンドライトアーム長さ(h)がアーム間隔(S_{II})に比べて十分大きい時に成立するものであるが、 $h = S_{II}$ という極端な場合でも、 S_v の値は約 12% しか増加しない。

ただし、 β は飽和状態の融液の体膨張係数であり、 $\beta \equiv \{(\rho - \rho_0)/\rho_0\}/(T_0 - T)$ と定義されるものである。

結局、(6)、(10)、(12)式を連立して解くことにより、凝固時間の経過に伴う、流速分布、温度分布および液相分率の推移を位置の関数として求めることができる。

5. 不安定現象の解析

偏析は、凝固時間の経過に伴って、液相分率が増加したり、あるいは、変化しないような状態のもとで生じると考え、このような液相分率の状態を誘発するような、すなわち、偏析の生起につなが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。

$$\left\{ \frac{(1-K)(T_0 - T)}{\varepsilon} - \frac{(-\Delta H)}{c_p} \right\} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{\kappa}{c_p \rho} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial X^2} + (1-\varepsilon)u \frac{\partial T}{\partial X} \dots (13)$$

左辺の $\{ \}$ は常に正の値になるので、 $(\partial \varepsilon/\partial t)$ の正負は右辺の符号によつて決まることになる。X軸の方向をFig. 2(a)のように、中心軸から固相面に向かつてとると、凝固過程を通じて $(\partial^2 T/\partial X^2) \leq 0$ 、 $(\partial T/\partial X) < 0$ となる。そのため、 u が正の値になる場合には、すなわち、Fig. 2(a)で液が矢印とは逆にC→B→Aのように流れる場合には、(13)式右辺の符号は負となり、凝固過程を通じて、常に、 $(\partial \varepsilon/\partial t)$ は負となつて、液相分率は減少する。すなわち、凝固が進行することになる。

一方、 u が負の値になる場合には、すなわち、Fig. 2(a)で液が矢印の方向にA→B→Cと流れる場合には、(13)式右辺の符号が正になる可能性が生ずる。

上記のことを数式で示すと、次のようになる。

- 1) $u \geq 0$ の場合、 $(\partial \varepsilon/\partial t) < 0$ となり、安定
- 2) $u < 0$ で、

$| (1-\varepsilon)u (\partial T/\partial X) | > | (\kappa/c_p \rho) (\partial^2 T/\partial X^2) |$ の場合、
 $(\partial \varepsilon/\partial t) > 0$ 、不安定

$| (1-\varepsilon)u (\partial T/\partial X) | \leq | (\kappa/c_p \rho) (\partial^2 T/\partial X^2) |$ の場合、
 $(\partial \varepsilon/\partial t) \leq 0$ 、準安定

そして、 $| (1-\varepsilon)u (\partial T/\partial X) |$ と $| (\kappa/c_p \rho) (\partial^2 T/\partial X^2) |$ との大小関係に重要な影響を持つ無次元数は、伝熱のPéclet数 $= uL\rho c_p/\kappa$ (L :代表長さ)であり、このPéclet数が大きい程、不安定になりやすいといえることができる。

6. 解法および計算結果

上述の数学的モデルは、放物型偏微分方程式(6)、(10)式と楕円型偏微分方程式(12)式からなるため、(6)式、(10)式の数値解法にはImplicit法を用い、(12)式は各時間間隔ごとにGauss-Seidel法を用いて解いた。本モデルは異なる型の偏微分方程式からなつているため計算時間が長くなり、名古屋大学大型計算機センターのFACOM 230-60を使用した。実時間16secを計算するのに125secの計算時間が必要であつた。このように計算時間が長くなるため、凝固開始からチャンネル型偏析が生成されるまでにわたつて計算を実行するこ

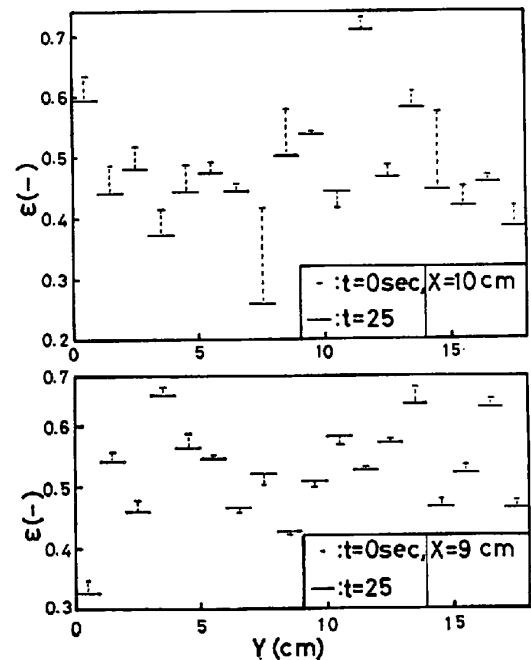


Fig. 3. Calculated transitional variations of the local liquid fractions in the mushy zone during freezing.

Table 1. Boundary conditions and data used for numerical computation.

Boundary conditions	
$\phi = 0, \partial T/\partial X = 0$	at $X = 0, 0 < Y < Y_L$
$\phi = 0, T = -15^\circ\text{C}$	at $X = X_W, 0 < Y < Y_L$
$\phi = 0, T = -15^\circ\text{C}$	at $Y = 0, 0 < X < X_W$
$\phi = 0, \partial T/\partial Y = 0$	at $Y = Y_L, 0 < X < X_W$
Physical properties of $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ system	
$C_p = 0.75 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$	$\lambda = 0.016 \text{ cm}^2/\text{sec}$
$\Delta H = 71 \text{ cal/g}$	$\mu = 0.01 \text{ g/cm} \cdot \text{sec}$
$T_0 = 359.5^\circ\text{C}$	$\rho_0 \beta = -4 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3 \cdot ^\circ\text{C}$
Given data	
$K = 0.3,$	$S_{II} = 0.01 \text{ cm}, T_i = 20^\circ\text{C}$

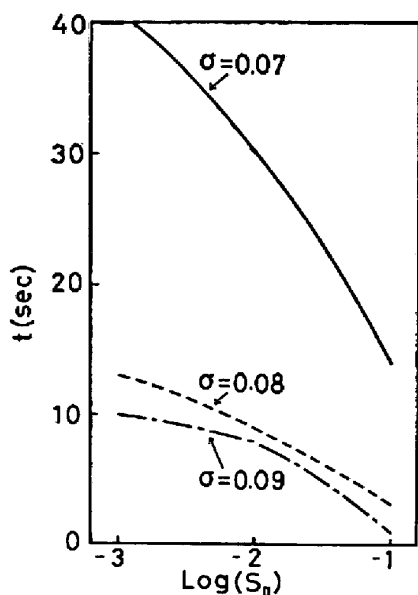


Fig. 4. Effect of the dendrite arm spacing (S_{II}) on the elapsed time (t) at which the instability of the system first occurred. (σ : standard deviation)

とは不可能である。Fig. 3 および Fig. 4 の計算結果は、凝固途中の状態を相定して、初期条件として液相分率の平均値がそれぞれ 0.5 および 0.4 となるように適当な液相率分布を与えて計算した。

Fig. 3 は、初期の共存相内の液相分布として平均が 0.5 で、その標準偏差値が 0.08 の乱数を各メッシュ点に与えて計算を行なった結果である（計算に必要なその他の数値と境界条件は Table 1 に示した）。上下の二つの図は水平方向位置 (X) が異なる場合を示しており、—印は初期値を、——印は 25 sec 後の液相分率を表わす。この図からわかるように、凝固時間の経過に伴って、大部分の位置で液相分率 ϵ の値が減少しているの、凝固が進行していることがわかる。しかし、一部に、 ϵ の値が増加している箇所が見られるが、これは前述の不安定現象（逆 V 偏析の生起）を示すものと考えられる。

Fig. 4 は、液相分率として平均が 0.4 で、その標準偏差値 σ をパラメータにして、デンドライトアーム間隔 S_{II} の効果を調べたものである。横軸には $\log S_{II}$ を縦軸には不安定現象が始まる時間を示した。デンドライトアーム間隔が小さい場合と標準偏差値の小さい場合には長い時間、系が安定であることが示されている。なお、 σ がある値（本計算例では約 0.05）以下の場合には不安定現象はみられなかった。これは、逆 V 偏析の生成には、先に述べた負方向の流れだけではなく、共存相内液相分率にある程度の不均一性の存在が必要であることを示すものである。

鈴木ら¹⁵⁾は、真空カーボン脱酸 (V. C. D) 材では、通常の Si-Al あるいは Si-Mn 脱酸真空鑄造材と比較して著しく逆 V 偏析の発生が抑制されることを経験的に見だし、両者におけるマクロ偏析の差異がミクロ的なデンドライト組織の差異に関係することを示唆している。すなわち、V.C.D 材では通常材と比較してデンドライト側枝の発達が一様であることを指摘している。経験的に見いだされた V. C. D 材の逆 V 偏析の抑制効果が Fig. 4 に示した計算結果と定性的に一致することになる。

7. 結 言

塩化アンモニウム-水系の凝固実験を行なつて、凝固時間の経過に伴って起こる共存相内のチャンネルの成長過程を直接写真撮影するとともに、このチャンネルが逆 V 偏析であることを新しい手法を適用して確認した。なお、トレーサーを用いて、共存相内における融液の自然対流のパターンを明らかにした。

上述の実験結果に基づいて、逆 V および V 型偏析の生成機構を定性的に考察するとともに、共存相内での熱と物質と運動量の同時移動を考慮した逆 V 偏析生成の数学的モデルを展開した。

さらに、共存相内で逆 V 偏析生起につながると考えられる不安定現象について、定性的な考察を行なうとともに、上記の数学的モデルを用いて、数値計算によつて定量的に調べた。なお、上記の数値解析の結果と、逆 V 偏析生成について、他の研究者による実験結果とを比較検討し、両者が定性的に一致することを確かめた。

記 号

C	: 濃度	(%/(wt))
c_p	: 比熱	(cal/g·°C)
D	: 拡散係数	(cm ² /sec)
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)
h	: デンドライトアーム長さ	(cm)
K	: 実効分配係数	(—)
k	: 透過率	(cm ²)
L	: 代表長さ	(cm)
Le	: ルイス数 = Sc/Pr	(—)
m	: 液相線の傾き	(°C/%(wt))
p	: 圧力	(g/cm·sec ²)
Pe	: ペクレ数	(—)
Pr	: プラントル数	(—)
Re	: レイノルズ数 = $LV/(\mu/\rho)$	(—)
Sc	: シュミット数	(—)
S_v	: 容積比表面積	(cm ² /cm ³)

S_{II}	: デンドライトのアーム間隔	(cm)
T	: 温度	(°C)
T_i	: 初期温度	(°C)
T_e	: 液相線温度	(°C)
T_s	: 固相線温度	(°C)
T_0	: 純物質の融点	(°C)
t	: 経過時間	(sec)
u	: X方向の速度成分	(cm/sec)
V	: 代表速度	(cm/sec)
v	: Y方向の速度成分	(cm/sec)
X	: 水平方向距離	(cm)
X_W	: モールド幅の1/2の長さ	(cm)
Y	: 垂直方向距離	(cm)
Y_L	: モールド高さ	(cm)
β	: 飽和溶液の体膨脹係数	(1/°C)
ϵ	: 液相分率	(-)
κ	: 熱伝導度	(cal/cm·sec·°C)
λ	: 熱拡散係数	(cm ² /sec)
μ	: 粘度	(g/cm·sec)
ρ	: 密度	(g/cm ³)
ρ_0	: 温度 T_0 における密度	(g/cm ³)
σ	: 標準偏差	(-)
ψ	: 流れの関数	(cm ² /sec)

文 献

- 1) 小平 勇: 鉄と鋼, 18 (1932) 6, p. 548
- 2) 大野篤美: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 401
- 3) A. HULTGREN: JISI, 120 (1929), p. 69
- 4) B. M. LARSEN: Trans. Met. Soc. AIME, 162 (1945), p. 414
- 5) F. BADENHEUR: Stah u. Eisen, 54 (1934), p. 1073
- 6) C. SYKES, H. H. BURTON, and C. C. GEGG: JISI, 156 (1947), p. 155
- 7) G. BENEDICKS: JISI, 117 (1928), p. 557
- 8) 河合正吉: 鉄と鋼, 42 (1956) 1, p. 14
- 9) 小野寺真作, 荒木田豊: 鉄と鋼, 45 (1959) 1, p. 16
- 10) 広瀬 豊, 平居正純, 金丸和雄: 学振 19 委-8111 (1966)
- 11) 田代晃一, 荒木良平, 芳賀三千億, 轟 透, 大賀栄次: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1893
- 12) 鈴木是明, 宮本剛汎: 学振 19 委-9478 (1972)
- 13) 鈴木是明: 学振 19 委-9800 (1975)
- 14) 鈴木是明: 学振 19 委-9919 (1976)
- 15) 鈴木是明, 宮本剛汎: 鉄鋼の凝固現象 (凝固部会シンポジウムテキスト), (1976), p. 41 [日本鉄鋼協会, 日本金属学会, 日本学術振興会]
- 16) 中川義隆, 前田健次, 鈴木是明, 谷口晃造: 鉄と鋼, 62 (1976) 2, 第 91 回講演大会討論会講演概要, A41
- 17) 萩原 巖, 高橋忠義: 鉄と鋼, 53 (1967) 1, p. 27
- 18) 成田貴一, 谷口政行: 鉄と鋼, 56 (1970) 2, p. 212
- 19) R. MEHRABIN, M. KEANE, and M. C. FLEMINGS: Met. Trans., 1 (1970) 5, p. 1209
- 20) M. C. FLEMINGS: Scand. J. Met., 5 (1976) 1, p. 1
- 21) S. M. COPLEY, A. F. GIAMEI, S. M. JOHNSON, and M. F. HORNBECKER: Met. Trans., 1 (1970) 8, p. 2193
- 22) R. J. McDONALD and J. D. HUNT: Trans. AIME, 245 (1969), p. 1993
- 23) C. BENEDICKS, N. ERICSSON, and G. ERICSON: Arch. Eisenhüttew., 3 (1930), p. 473
- 24) E. WIDAWASKI and F. SAUERWALD: Z. Anorg. Allgem. Chem., 192 (1930), p. 145
- 25) L. D. LUCAS: Mem. Sci. Rev. Met., 61 (1964), p. 97
- 26) E. S. FILIPPOV and A. M. SAMARIN: Fiziko-Khimicheskie Osnovy Proizvodstva Stali, (1968), p. 3 [Nauka, Moskva]
- 27) A. A. VERTMAN, E. S. FILIPPOV, and A. M. SAMARIN: Izv. VUZ. Chern. Met., (1964) No. 7 p. 19
- 28) C. E. SMELTZER: Iron Age, 184 (1959) Sep., p. 188
- 29) 高橋忠義, 工藤昌行: 学振 19 委-9949 (1976)
- 30) J. KOZENY: Sitzber Akad. Wiss. Wien, Abt. II a, 136, 271 (1927)
- 31) P. C. CARMAN: Flow of Gases through Porous Media, p. 13 Butterworth, London (1956)