

論 文

UDC 536.421.4 : 621.74 : 669.112.223

固・液共存相を伴う凝固における実効分配係数の解析*

— 固相内拡散および濃度境界層を考慮する場合 —

浅井 滋 生**・ 巖 巖**

Theoretical Analysis on the Effective Distribution Coefficient for Solidification Accompanied with Liquid and Solid Region —Cases Taking Account of Diffusion in Solid Phase or Diffusion Boundary Layer—

Shigeo ASAI and Iwao MUCHI

Synopsis:

The effective distribution coefficients for solidification proposed hitherto are classified according to the morphology and the solidifying condition. In this paper, two cases for the solidification accompanied with a liquid and solid region have been theoretically analyzed by taking account of the diffusion in solid phase (case XII) or the diffusion boundary layer in front of the liquid and solid region (case XIV). In these cases, four kinds of effective distribution coefficient which were defined in the previous paper⁷⁾ are represented by the theoretical formula. The representative effective distribution coefficient (K_3^*), which is the solid composition divided by bulk liquid composition, is formulated in the both cases as follows:

$$K_3^* = K \left\{ 1 - \frac{A}{(Le) \{2 - K(1 + \tau)\} - 2} \right\} \quad \text{case XII}$$

$$K_3^* = \frac{\left\{ 1 + \frac{1 - \exp(-R\delta/D_l)}{Le(1 - K/2) - 1} \cdot AK/2 \right\} K}{K + (1 - K) \exp(-R\delta/D_l)} - \frac{AK}{(Le)(2 - K) - 2} \quad \text{case XIV}$$

Furthermore, by the use of the analytical results, the data concerning the macrosegregations in unidirectionally solidified Al-Ag alloys reported by the other authors are analyzed. The theoretical results have been in good agreement with the experimental data.

In comparison with the two extreme cases for diffusion coefficients in solid phase, $D_s=0$ and $D_s=\infty$, in the solidification accompanied with liquid and solid region, the effects of the diffusion in solid phase are given quantitatively.

1. 緒 言

金属の凝固に伴う溶質の濃化現象は凝固形態と凝固条件の影響を受けるため、実際の濃化現象を記述するために用いる実効分配係数の理論的導出にあたっては、実際の凝固現象で見られるような凝固形態と凝固条件を考慮した理論解析が望まれる。

従来報告された実効分配係数の式^{1)~6)}を凝固形態と凝固条件に基づいて分類して Table 1 に示す。ここでは凝固形態の因子として、平面凝固と共存相を伴う凝固、

および固相内拡散の有無を取り上げ、凝固条件としては、液相側の混合状態に着目して、(a)液相全域が完全混合の場合、(b)共存相前面に濃度境界層が存在するが、その外側の液相は完全混合の状態にある場合、および、(c)液相の全域が不完全混合の場合を考慮した。

Table 1 で空白になっている箇所は、これまで、実効分配係数の式が報告されていないことを示している。従来の研究を Table 1 の分類に従って述べると、

(I) 平面凝固の場合について、SCHEIL¹⁾は、固相内拡散がなく、液相内完全混合の条件のもとで、非平衡凝

* 昭和 53 年 1 月凝固現象協議会にて発表 昭和 53 年 3 月 8 日受付 (Received Mar. 8, 1978)

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

Table 1. Solidification models classified on the basis of the conditions of liquid phase and the morphology.

Morphology		Conditions of liquid phase		
		Complete mixing	Diffusion layer and complete mixing	Incomplete mixing
Plane freezing front ($l=0$)	$D_s = \infty$	I Equilibrium lever rule	IV	VII
	$D_s = 0$	II SCHEIL ¹⁾	V BURTON ³⁾	VIII TILLER ⁴⁾ SMITH ⁵⁾
	$D_s = \text{finite}$	III BRODY and FLEMINGS ²⁾	VI	IX
Solidification accompanied with liquid and solid region ($l : \text{finite}$)	$D_s = \infty$	X	XIII OETERS ⁸⁾	XVI
	$D_s = 0$	XI BOWER, BRODY, and FLEMINGS ⁶⁾ ASAI and MUCHI ⁷⁾	XII This work	XVII
	$D_s = \text{finite}$	XIV This work	XV	XVIII

固式を提出し、BRODY ら²⁾は、SCHEIL のモデルを固相内拡散を考慮したモデルに拡張した。一方、BURTON³⁾は、固・液界面の液相側に濃度境界層を考慮して実効分配係数を求めた。ここで、SCHEIL のモデルや BRODY のモデル中の平衡分配係数のかわりに、BURTON によつて求められた実効分配係数を採用すると、これら各モデルを濃度境界層の存在を考慮した Case V と Case VI に拡張したことになる。TILLER ら⁴⁾は、液相の全域が不完全混合の場合について、凝固初期遷移域の近似解と定常に達した後の厳密解を示した。SMITH ら⁵⁾は、TILLER のモデルを拡張し、凝固初期遷移域と凝固末期の濃化部について厳密解を求めた。しかし、この場合には移動境界値問題を解くことになるため、凝固の初期から末期に至る全域にわたつて適用できる解は従来提出されていない。

(II) 共存相を伴う凝固については、BOWER ら⁶⁾が固相内拡散のない場合について、擬定常条件下で共存相内温度勾配を一定とみなして解を求めた。一方、著者ら⁷⁾は、擬定常条件下で熱と物質の同時移動を考慮した解析解を提出した。OETERS ら⁸⁾は、共存相前面に濃度境界層が存在し、かつ、固相内拡散係数が無限大の場合について、熱の蓄積項は無視できるとみなし、擬定常条件下で解を求めている。

本報告では、従来、まだ解析されていない次の二つの場合、すなわち、(1)固相内拡散を考慮した共存相を伴う場合、(2)共存相前面に濃化液相が存在する場合について、それぞれ4種類の実効分配係数を定義し、それらを表現する理論式を求める。本報告で解析を試みるのは、Case XII および Case XIVであり、Case X は Case

XII から導出できる。

2. 固相内拡散を考慮した共存相を伴う凝固(Case XII)の理論解析

2.1 基礎式の導出

先の解析手法⁷⁾に従つて、共存相内における熱と物質の同時移動の解析を以下の仮定に基づいて行なう。

- 1) 固・液界面では平衡関係が成立する。
- 2) 共存相内の温度勾配は凝固の進行方向のみで、それに垂直な方向における温度勾配はない。
- 3) 樹枝間における組成的過冷は十分小さく無視できる。
- 4) 樹枝間の曲率による溶解温度の変化は無視できる。
- 5) 相変化に伴う密度および比熱の変化は無視できる。
- 6) 液相線温度は溶質濃度に関する一次式で表わされる。
- 7) 完全固相と共存相および完全液相と共存相の境界の移動速度は凝固時間の経過に伴つて変化するが、両速度の差は小さい。
- 8) 凝固の進行に伴つて凝固速度は変化するが、共存相内での熱と物質の移動は擬定常過程として表わされる。共存相内の微小部分 dx' の回りで物質収支を行なうと次式が得られる。

$$\frac{\partial(f_c)}{\partial t} + \frac{\partial(f_s \bar{c}_s)}{\partial t} = E \left[\frac{\partial}{\partial x'} \left\{ f \left(\frac{\partial c}{\partial x'} \right) \right\} \right] \dots\dots\dots (1)$$

共存相内では分子拡散のほか、凝固収縮に伴うバルク流

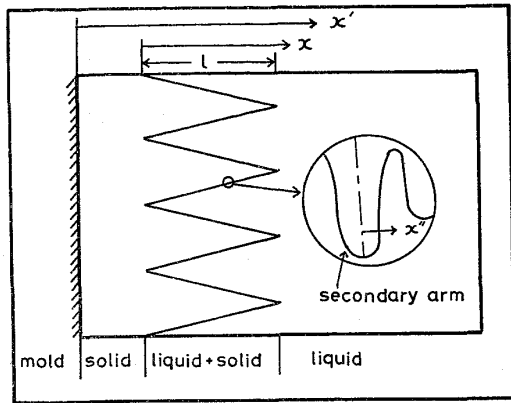


Fig. 1. Schematic view of dendrite structure and relation between the abscissas, x , x' and x'' .

れや、温度差による自然対流など複雑な混合現象による逆混合も存在するものと考えられるので、(1)式では分子拡散係数ではなく混合拡散係数 E を採用した。そして、分子拡散係数が物性値であるのに対し、混合拡散係数¹²⁾は凝固条件(温度勾配, 凝固速度, 濃度等)によって変化することになる。

(1)式左辺の第2項は次のように表わすことができる。

$$\frac{\partial(f_s \bar{c}_s)}{\partial t} = c_s' \frac{\partial f_s}{\partial t} + \int_0^{f_s} \frac{\partial c_s}{\partial t} df_s' \dots (2)$$

(2)式の右辺の第1項は、凝固に伴って単位時間当りに固液界面を通過して固相内に捕捉される溶質を表わし、右辺の第2項は固相内拡散に伴って単位時間当りに固相内に蓄積される溶質を表わす。

Fig. 1 に模式的に示すように、主に固体内拡散が進行すると考えられるデンドライト2次アームに着目し、固相内の拡散に伴って単位時間当りに固相内に蓄積される溶質量は界面を通して単位時間当りに固相内に流入する溶質量に等しいことから(3)式が得られる。

$$\int_0^{f_s} (\partial c_s / \partial t) df_s = S_v D_s (\partial c_s' / \partial x'') f_s \dots (3)$$

ここで、 S_v は容積比表面積であり、2次アームを円錐形と想定すると近似的に、 $S_v = 6/S_{II}$ で示される⁹⁾。

一般に、凝固の時間経過に伴う濃化現象によつて、共存相内の固・液界面濃度は変化するが、固・液界面の固相側濃度 c_s' は、仮定1)に基づいて、共存相内液相の濃度 c と(4)式の関係で結び付けられ、かつ固相内拡散係数は非常に小さいため、固相内濃度変化は界面のごく表層部に限られるので、2次アーム固相側界面濃度勾配 $(\partial c_s' / \partial x'')$ は、共存相内液相の濃度勾配 $(\partial c / \partial x')$ に近似的に比例すると考えることができる。

$$c_s' = Kc \dots (4)$$

2次アームの固相内拡散距離は部分凝固時間を通じて、アームが成長するために変化するが、その拡散距離を最終凝固点における拡散距離 $(S_{II}/2)$ で表わし、共存相内の液相の拡散距離を共存相の厚み l に等しいとすれば、アーム内濃度勾配と共存相内液相の濃度勾配が近似的に次のように関係づけられる。

$$\partial c_s' / \partial x'' = -K(2l/S_{II}) (\partial c / \partial x') \dots (5)$$

(5)式を(3)式に代入し、 $S_v = 6/S_{II}$ の関係を用いると、次の(6)式が得られる。

$$\int_0^{f_s} (\partial c_s / \partial t) df_s = -(12l D_s K / S_{II}^2) f_s (\partial c / \partial x') \dots (6)$$

(6)式を(2)式に代入して得られる式と(4)式を用いて(1)式から次の(7)式が得られる。

$$f \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) = E \left[\frac{\partial}{\partial x'} \left\{ f \left(\frac{\partial c}{\partial x'} \right) \right\} \right] + c(1-K) \left\{ \frac{\partial(1-f)}{\partial t} \right\} + \left(\frac{12l D_s K}{S_{II}^2} \right) (1-f) \left(\frac{\partial c}{\partial x'} \right) \dots (7)$$

熱収支式は固相内拡散の有無によつて影響されないため、先の解析⁷⁾と同様にして(8)式で表わされる。

$$c_p \rho (\partial \theta / \partial t) = \kappa (\partial^2 \theta / \partial x'^2) + \Delta H \cdot \rho \{ \partial(1-f) / \partial t \} \dots (8)$$

前述の仮定の1), 3), 4), 6)から、(7)式の c と(8)式の θ は(9)式で関係づけられることになる。

$$\theta = \theta_m + mc \dots (9)$$

仮定7)に基づいて、固定座標 (x') と移動座標 (x) は次式で関係づけられる。

$$x = x' - \int_0^t R(t) dt \dots (10)$$

ここで、 $R(t)$ は凝固速度であり、それが凝固時間の関数であることを示している。なお、以後の数式展開では、 $R(t)$ を単に R として示す。(10)式の関係に基づいて、(7), (8)式を固定座標系から移動座標系に移行すると(11), (12)式が得られる。

$$f \frac{\partial c}{\partial t} - Rf \frac{\partial c}{\partial x} = E \left[\frac{\partial}{\partial x} \left\{ f \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \right\} \right] + c(1-K) \left\{ \frac{\partial(1-f)}{\partial t} \right\} - Rc(1-K) \left\{ \frac{\partial(1-f)}{\partial x} \right\} + \left(\frac{12l D_s K}{S_{II}^2} \right) (1-f) \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \dots (11)$$

$$c_p \rho \frac{\partial \theta}{\partial t} - Rc_p \rho \frac{\partial \theta}{\partial x} = \kappa \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \right) + \Delta H \cdot \rho \left\{ \frac{\partial(1-f)}{\partial t} \right\} - R \Delta H \rho \left\{ \frac{\partial(1-f)}{\partial x} \right\} \dots (12)$$

仮定 8) に基づいて, (11), (12) 式の各非定常項を零とおき, (12) 式に (9) 式の θ を代入して, 無次元化を行なうと次の (13), (14) 式が得られる.

$$\frac{d^2C}{dX^2} + \left[\frac{1}{f} \left(\frac{df}{dX} + \xi\tau K \right) + \gamma' \right] \frac{dC}{dX} + \frac{\gamma}{f} \left(\frac{df}{dX} \right) C = 0 \quad (13)$$

$$\frac{d^2C}{dX^2} + \alpha \left(\frac{dC}{dX} \right) + \beta \left(\frac{df}{dX} \right) = 0 \quad (14)$$

ただし, $X \equiv x/l$, $C \equiv c/c_b$, $\xi \equiv Rl/E$, $\gamma \equiv \xi(1-K)$, $\gamma' \equiv \xi(1-\tau K)$, $\alpha \equiv Rl/k$, $\beta \equiv (\Delta H) \rho Rl / \kappa mc_b$, $\tau \equiv 12lD_s / S_{H}^2 R$

以上, 固相内拡散を考慮する場合の基礎式 (13), (14) 式を導出したが, (13) 式の誘導にあたり, (3) 式と (5) 式において, 固相内拡散係数は十分小さいとみなしてきた. 一方, 固相内拡散が十分大きい場合には, 固相内に濃度分布が存在しなくなるため, (3) 式は (15) 式のように表わされる.

$$\int_0^f \left(\partial c_s / \partial t \right) df_s = f_s \left(\partial c_s / \partial t \right) \quad (15)$$

(3) 式のかわりに (15) 式を用いて, (13) 式に相当する基礎式を誘導すると (16) 式が得られる.

$$\frac{d^2C}{dX^2} + \left[\frac{1}{f} \left(\frac{df}{dX} + \xi K \right) + \xi(1-K) \right] + \frac{\gamma}{f} \left(\frac{df}{dX} \right) C = 0 \quad (16)$$

(13) 式と (16) 式を比較すると, (16) 式は (13) 式において, $\tau=1$ とおいた場合に相当することがわかる. すなわち, (13) 式中の τ の表現は固相内拡散係数が十分小さい場合に成立するものであり, $D_s = \infty$ において, (13) 式が物理的意味を持つようにするためには, $D_s \rightarrow \infty$ で $\tau=1$ とおけばよいことになる. すなわち, 固相内拡散が無限大の場合は $\tau=1$ である.

2.2 境界条件の設定

$X \equiv x/l$ だから, 共存相と固相との界面は $X=0$, 共存相と液相との界面は $X=1$ となる. また, 液相分率 f は, $X=0$ で $f=0$, $X=1$ で $f=1$ となる. 次に, 共存相前面に濃化液相が存在しないとすれば, $X=1$ で $C=1$ となる. 一方, $X=0$ における液相の濃化については, あらかじめ知ることはできないので, $X=0$ での濃度は決まらない. しかしながら, 先の解析⁷⁾ と同様に, $f=0$ で (13) 式が成立する条件から (17) 式が得られる.

$$dC/dX = -\gamma C - \xi\tau K / \lambda \quad (17)$$

ただし, λ は (19) 式によつて定義される定数である. (17) 式で $\tau=0$ とおけば, 先の解析⁷⁾ で採用した境界条件と一致することになる.

上述の境界条件をまとめて示すと次のようになる.

$$\begin{aligned} X=0 \text{ で } f=0, \quad dC/dX &= -\gamma C - \xi\tau K / \lambda \\ X=1 \text{ で } f=1, \quad C &= 1 \end{aligned} \quad (18)$$

2.3 解法

基礎式 (13), (14) 式が境界条件 (18) 式のもとで同一の解を持つように解く. 先の解析⁷⁾ と同様に, f と C の関係を (19) 式で表わすことにより, 所望の解析解を求めることができる.

$$f = \lambda C + \omega \quad (\lambda, \omega, \text{定数}) \quad (19)$$

ここで, (19) 式は仮定ではなく, 解析解を求めるための数学的手法である.

解法の詳細は Appendix に示した.

(13) 式と (14) 式の係数関係から, 共存相内のペクレ数が (20) 式で示される.

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{Rl}{E} = \frac{1}{\{1-K(1+\tau)/2\}} \\ \cdot \ln & \left[\frac{(1-K) \left\{ (\text{Le}) \left(1 - \frac{K(1+\tau)}{2} \right) - 1 - A \right\} + A\tau K}{(1-K)(\text{Le}) \left\{ 1 - \frac{K(1+\tau)}{2} \right\} - (1-K) + \frac{AK(1+\tau)}{2}} \right] \quad (20) \end{aligned}$$

ただし, $\text{Le} \equiv k/E$ である.

共存相内の無次元濃度分布は (21) 式で表わされる.

$$\begin{aligned} C &= \frac{(1-\tau)S - (1+\tau)A}{S} \times \frac{K}{\{2-K(1+\tau)\}} \\ &+ \frac{S(1-K) + AK(1+\tau)/2}{S\{1-K(1+\tau)/2\}} \\ &\cdot \left\{ \frac{(1-K)S - A(1-K) + A\tau K}{(1-K)S + AK(1+\tau)/2} \right\}^{(1-X)} \quad (21) \end{aligned}$$

ただし, $S \equiv (\text{Le}) \{1-K(1+\tau)/2\} - 1$, $A \equiv \Delta H / mc_b c_p$

2.4 実効分配係数の解析

液相本体の部分が完全混合の状態にある場合, 液相内の溶質について物質収支を行なうと次の (22) 式が得られる.

$$-E(\partial c / \partial x)_{x=l} = (1-g)(dc_b/dt) \cdot L \quad (22)$$

ここで, g は系全体における固相と共存相との占める割合である.

(22) 式は次の (23) 式で表わされる.

$$-(E/l) \cdot (\partial C / \partial X)_{X=1} \cdot c_b = (1-g) \cdot R \cdot (dc_b/dg) \quad (23)$$

擬定常の仮定を採用して, (23) 式の左辺の値を (21) 式を使って求めて整理すると次の (24) 式が得られる.

$$(1-K)c_b + \frac{KB}{2S} = (1-g) \cdot (dc_b/dg) \quad (24)$$

ただし, $B \equiv A(1+\tau)c_b = \Delta H(1+\tau) / mc_p$ である. ここで (24) 式に含まれる E の値が凝固期間中あまり変化しないものと考え⁷⁾ (24) 式を (25) 式で積分すると, (26) 式が得られる.

$$g = 0 \sim g \text{ で, } c_b = c_i \sim c_b \quad (25)$$

$$c_b/c_i = (1+\phi') (1-g)^{K-1} \phi' \quad (26)$$

ただし, $\phi' \equiv \frac{A'(1+\tau)}{2S} \cdot \frac{K}{(1-K)}$,

$A' \equiv \Delta H/mc_i c_p$ である.

共存相を伴う凝固系では, 前報⁷⁾で定義したように次の4種類の実効分配係数が考えられる.

$$K_1^* = \frac{c_s(X=1)}{c_b} = \frac{\text{デンドライト先端の固相濃度}}{\text{液本体の溶質濃度}} \dots\dots\dots (27)$$

$$K_2^* = \frac{c_s(X=1)}{c_i} = \frac{\text{デンドライト先端の固相濃度}}{\text{液本体の溶質の初濃度}} \dots\dots\dots (28)$$

$$K_3^* = \frac{\int_0^1 c_s df_s}{c_b} = \frac{\text{固相の平均濃度}}{\text{液本体の溶質濃度}} \dots\dots\dots (29)$$

$$K_4^* = \frac{\int_0^1 c_s df_s}{c_i} = \frac{\text{固相の平均濃度}}{\text{液本体の溶質の初濃度}} \dots\dots (30)$$

本解析のように, 液本体が完全混合状態にある場合には, K_1^* は平衡分配係数と等しくなる.

$$K_1^* = K \dots\dots\dots (31)$$

K_2^* は(26)式を用いて次のように表わされる.

$$K_2^* = K c_b / c_i = K \{ (1+\phi') (1-g)^{K-1} - \phi' \} \dots\dots (32)$$

固相平均濃度は, 擬定常の条件下では, (19)式と Appendix の(XI)式を用いて次のように求められる.

$$\int_0^1 C_s df_s = -K\lambda \int_1^{C^*} C dC = -(K\lambda/2) [\{\lambda-1\}/\lambda^2 - 1] \dots\dots\dots (33)$$

Appendix の(K)式と(33)式から, K_3^* が次のように求められる.

$$K_3^* = K - \frac{AK}{2[(Le) \{ 1-K(1+\tau)/2 \} - 1]} \dots\dots (34)$$

K_4^* は, (26)式と(34)式を用いることによつて, 次のように表わされる.

$$K_4^* = K_3^* (c_b/c_i) = K(1+\phi') (1-g)^{K-1} - \phi' \times \left(\frac{1+K\tau}{1+\tau} \right) \dots\dots\dots (35)$$

なお, (26), (34), (35)式において, $\tau=0$ とおけば, 先に求めた固相内拡散のない場合の式と一致する⁷⁾.

3. 共存相前面に濃度境界層を考慮した共存相を伴う凝固 (Case XIV) の理論解析

Table 1 に示すように, 平滑界面で, その前面に濃度境界層を考慮する場合については, BURTON³⁾によつて解析され, 境界層内濃度分布が(36)式で, 与えられている.

$$c_l = [(c_0 - c_b) \cdot \exp\{-R(x-l)/D_l\} + \{c_b - c_0 \cdot \exp(-R\delta/D_l)\}] / \{1 - \exp(-R\delta/D_l)\} \dots\dots\dots (36)$$

ここで, c_0 は固・液界面における液相側濃度であり, (37)式のように表わされる.

$$c_0 = \frac{c_b}{K + (1-K) \cdot \exp(-R\delta/D_l)} \dots\dots\dots (37)$$

(37)式から, BURTON's model の実効分配係数が得られ, (38)式で表わされる.

$$K^* = \frac{c_s}{c_b} = \frac{K}{K + (1-K) \cdot \exp(-R\delta/D_l)} \dots (38)$$

次に, 共存相を伴う場合, 濃度境界層内の濃度分布を求めるための基礎式は, BURTON が採用した(39)式となる.

$$D_l (d^2 c_l / dx^2) + R (dc_l / dx) = 0, \quad l \leq x \leq l + \delta \dots\dots (39)$$

境界条件は次のようになる.

$$x = l \text{ で } \begin{cases} c_l = c_0 \dots\dots\dots (40) \\ D_l (dc_l / dx)_{x=l} = E (dc/dx)_{x=l} \dots\dots (41) \end{cases}$$

$$x = l + \delta \text{ で } c_l = c_b \dots\dots\dots (42)$$

ここで, (41)式は, 共存相前面での溶質流速が連続して変化するという条件より書かれたものであるが, この条件だけが BURTON の採用した境界条件とは異なることになる.

本解析では共存相前面の濃度が c_0 となつていて, 先の解析⁷⁾において c_b を c_0 とおき変えて求められる共存相内濃度分布の式 (あるいは, (21)式で c_b を c_0 とおき変え, さらに, $\tau=0$ とした式) を(41)式に代入し(20)式を使つて整理すると次式が得られる.

$$c_0 = \frac{c_b \left\{ 1 + \frac{\{1 - \exp(-R\delta/D_l)\} (AK/2)}{(Le) (1-K/2) - 1} \right\}}{K + (1-K) \cdot \exp(-R\delta/D_l)} \dots (43)$$

(27)式で定義された実効分配係数は(43)式を用いて次のように表わされる.

$$K_1^* = \frac{\left\{ 1 + \frac{1 - \exp(-R\delta/D_l)}{(Le) (1-K/2) - 1} \cdot \frac{AK}{2} \right\} K}{K + (1-K) \cdot \exp(-R\delta/D_l)} \dots\dots (44)$$

次に, 濃度境界層外側の部分は完全混合状態であるとなれば, 次式が成立する.

$$-D_l (\partial c_l / \partial x)_{x=l+\delta} = (1-g) (dc_b/dt) L \dots\dots (45)$$

(45)式に(36)式と(43)式を代入して整理すると(46)式が得られる.

$$C_b + \phi''' = \phi'' (1-g) (dc_b/dg)$$

ただし, $\phi'' \equiv \frac{K + (1-K) \cdot \exp(-R\delta/D_l)}{(1-K) \cdot \exp(-R\delta/D_l)}$,

$$\phi''' \equiv \frac{B}{(Le) (2-K) - 2} \cdot \frac{K}{1-K}$$

$B \equiv \Delta H/mc_p$ である.

(46)式を $g=0 \sim g$, $c_b=c_i \sim c_b$ の限界で積分すると(47)式が得られる.

$$c_b/c_i = (1 + \phi)(1 - g)^{-1/\phi''} - \phi \dots\dots\dots (47)$$

ただし, $\phi \equiv \frac{A'}{(Le)(2-K)-2} \cdot \frac{K}{1-K}$ である.

(47)式を用いることにより, (28)式で定義された K^* は次のように表わされる.

$$K^* = \frac{c_o}{c_b} \cdot \frac{c_b}{c_i} = K^* \{ (1 + \phi)(1 - g)^{-1/\phi''} - \phi \} \dots\dots\dots (48)$$

ここでも, 共存相前面の濃度が c_o となつていたので, c_b を c_o とおき変えて, (33)式のように固相内平均濃度を求め, それと(44)式を用いることにより, K^* は(49)式で与えられる.

$$K^* = K^* - \frac{KA}{(Le)(2-K)-2} \dots\dots\dots (49)$$

さらに, K^* は(47), (49)式から(50)式で表わされる.

$$K^* = K^* \cdot (1 + \phi)(1 - g)^{-1/\phi''} - \phi(K^* + 1 - K) \dots\dots\dots (50)$$

なお, (44), (48)~(50)式において, $\delta=0$ とすれば, 先の解析⁷⁾で誘導した $K^* \sim K^*$ の式と一致する.

Table 1 の Case XI, Case XII, Case XIV の各場合の実効分配係数 $K^* \sim K^*$ をまとめて Table 2 に示す. さらに, Case XIII と Case XV については, 本解析を拡張することによつて実効分配係数の誘導が可能になるものと推察される.

4. 解析結果の検討と考察

Table 2 に示された実効分配係数を計算するためには物性値として, 凝固潜熱 (ΔH), 平衡分配係数 (K), 液相線の傾き (m), 比熱 (c_p), 密度 (ρ), 熱伝導度 (κ) とさらに, Case XII では, 固相内分子拡散係数 (D_s), Case XIV では, 液相内分子拡散係数 (D_l) が必要となる. 一方, 凝固条件として与えねばならないものに, 凝固速度 (R) と共存相前面の温度勾配 (G) と溶液本体の濃度 (c_b) があり, さらに, Case XII では, 2次デンドライトアーム間隔 (S_{II}) と共存相厚み (l), Case XIV では, 濃度境界層の厚み (δ) がある. ここでは, Case XII の場合について, R と G から実効分配係数の計算に必要なルイス数 ($Le = (\kappa/c_p\rho)/E$) を求める方法を示す.

共存相と液相の界面における温度勾配 G は, (9)式の関係を使つて次式で示される.

$$G = \frac{\partial \theta}{\partial x} \Big|_{x=l} = \left(\frac{mc_b}{l} \right) \left(\frac{\partial C}{\partial X} \right)_{X=1} \dots\dots\dots (51)$$

(51)式に(21)式の C を代入し, (20)式を使つて整理すると混合拡散係数 E に関する2次式が次のように得られる.

$$E^2 + [\varphi(1-K) - \varphi AK(1+\tau)/2 - k\{1-K(1+\tau)/2\}] \cdot E - \varphi k(1-K)\{1-K(1+\tau)/2\} = 0 \dots\dots\dots (52)$$

ただし, $\varphi \equiv mc_b R/G$ である.

(52)式を解くことにより, E が G と R の関数として(53)式のように求められる.

Table 2. Effective distribution coefficients represented by the theoretical formula.

Case	XI	XII	XIV
Effect*			
K^*	K	K	$\frac{\{1 + \frac{1 - \exp(-R\delta/D_l)}{Le(1-K/2) - 1} (AK/2)\} K}{K + (1-K)\exp(-R\delta/D_l)}$
K^*	$K\{(1 + \phi)(1 - g)^{K-1} - \phi\}$ $\phi = \frac{A'}{(Le)(2-K)-2} \cdot \frac{K}{1-K}$	$K\{(1 + \phi')(1 - g)^{K-1} - \phi'\}$ $\phi' = \frac{A'(1+\tau)}{2S} \cdot \frac{K}{1-K}$ $S = (Le)\{1 - K(1+\tau)/2\} - 1$	$K^*\{(1 + \phi)(1 - g)^{-1/\phi''} - \phi\}$ $\phi'' = \frac{K + (1-K)\exp(-R\delta/D_l)}{(1-K)\exp(-R\delta/D_l)}$
K^*	$K[1 - \frac{A}{2\{(Le)(1-K/2) - 1\}}]$	$K[1 - \frac{A}{2S}]$	$K^* - \frac{AK}{2\{(Le)(1-K/2) - 1\}}$
K^*	$K(1 + \phi)(1 - g)^{K-1} - \phi$	$K(1 + \phi')(1 - g)^{K-1} - \phi' \left(\frac{1 + K\tau}{1 + \tau} \right)$	$K^*(1 + \phi)(1 - g)^{-1/\phi''} - \phi(K^* + 1 - K)$

$A = H/mc_p$; $A' = H/mc_i$
* Effective distribution coefficient

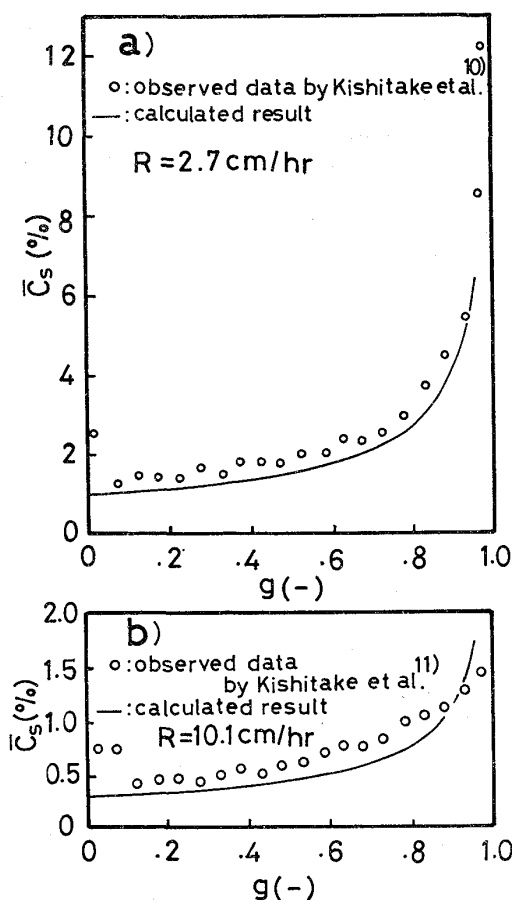


Fig. 2. Solute distributions in downward-unidirectionally solidified Al-Ag alloys under the temperature gradient of 30°C/cm.

$$E = (-b_1 - \sqrt{b_1^2 + 4b_2}) / 2 \quad (53)^*$$

ただし、 $b_1 \equiv [\varphi(1-K) - \varphi AK(1+\tau)/2 - k\{1-K(1+\tau)/2\}]$, $b_2 \equiv \varphi k(1-K)\{1-K(1+\tau)/2\}$ である。(53)式からルイス数は(54)式で与えられる。

$$Le = \frac{k}{E} = \frac{2k}{-b_1 - \sqrt{b_1^2 + 4b_2}} \quad (54)$$

Fig. 2 には、岸武ら¹⁰⁾¹¹⁾が Al-Ag 合金を用いて実測した固相の平均濃度 \bar{c}_s の値と、実験条件から本解析に基づいて計算した理論曲線を示した。理論計算においては、固相内拡散を無視して、(53)式で $\tau=0$ とした式と(32)式と(33)式に、実験条件の G と R と c_i^{**} の値と物性値 ($\Delta H=94.5 \text{ cal/g}$, $k=0.484 \text{ cm}^2/\text{sec}$, $c_p=0.259 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$, $m=-1.1^\circ\text{C}/\text{wt}\%$ ¹⁰⁾, $K=0.37$ ¹⁰⁾) を代入して求めた。ここで、計算によつて得られる混合拡散係数 E の値は Fig. 2 の a) と b) の場合、それぞれ $4.48 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$

* $E = (-b_1 + \sqrt{b_1^2 + 4b_2}) / 2$ も(52)式の根であるが、この根は(20)式の $\ln[\]$ の $[\]$ の値を負にするので、物理的意味のない根である。

** (53)式の φ に含まれる c_b の値は凝固の経過に伴つて変化するが、その変化は凝固末期を除けば顕著でないため、 c_b を c_i で置き変える。

と $4.78 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ である。アルミニウム中の銀の分子拡散係数の値が明らかでないため直接これらの値を比較することはできないが、この場合、得られた E の値は液相内分子拡散係数の値に近いと推察される。

ここに採用した実験系は凝固に伴つて溶質の Ag が共存相から液相に排出されるが、凝固は上方から下方に向つての一方向凝固となつているため、液相内では、密度の大きい Ag の濃化液が上方に位置し、しかも上方ほど低温となつているため、液相内に自然対流が生じていたものと考えられる。この自然対流は液相内の溶質の混合を促すため、この実験系は理論式の導出にあつて仮定された液相内完全混合の条件を比較的よく満足する系であると考えられる。

g が 0 あるいは 1 に近いところでは、本解析の対象となり得るような共存相が形成されない⁷⁾ので、この点を考慮して、 $g=0$ あるいは $g=1$ の近傍を除いて理論値(実線)と実測値(白丸)を比較すると、Fig. 2 の a) と b) では凝固速度で約 4 倍、濃度で約 3.4 の差があるにもかかわらず、両図とも理論値と実測値との間にかなりよい一致が見られることがわかる。なお、凝固末期を除いて、理論値の方がやや低めになつている理由は、この実験では、液相の混合が完全混合には致つていなかったためと考えられる。

Case XII の解析結果において、 $\tau=1$ とすれば、固相内の拡散が無限大の場合(拡散は 2 次アーム内での拡散であり、1 次アームの軸方向の拡散はないものと考えている。)を意味するが、その場合、実効分配係数 K^* は、固相内拡散のない $\tau=0$ の場合(Case XI)に比べて ϵ 倍大きくなる。Fig. 3 に、 ϵ と A との関係を Le と K をパラメータにして示す。図から、 $(-A)$ と K の値が大きいほど、また、 Le が小さいほど、固相内拡散の効果が顕著となることがわかる。

Fig. 4 には、Table I に示した Case I の平衡凝固式、Case II の非平衡凝固式、(35)式で $\tau=1$ とした Case X

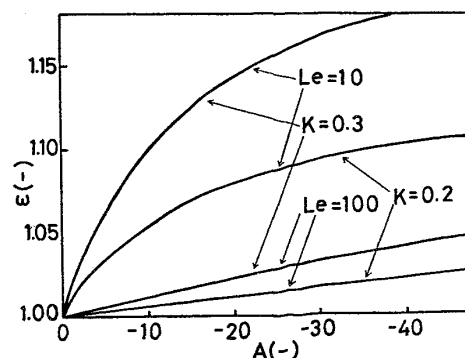


Fig. 3. Effects of solute diffusion in solid phase.

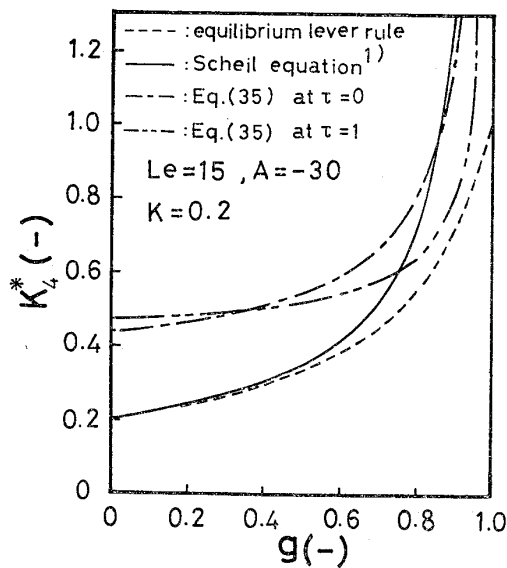


Fig. 4. Effect of liquid and solid region and that of diffusion in solid phase on the effective distribution coefficient K^* .

の式, (35)式で $\tau=0$ とした Case XIの式を用いて, 系全体の凝固分率 (g) に対する実効分配係数 K^* の変化を示す. 破線と二点鎖線は固相内拡散が無限大の場合であるが, 前者は平滑界面の場合で, 固相内拡散が固相全域に及ぶと考えている. 一方, 後者は共存相を伴う場合であり, 固相内拡散は1次アームの軸方向までは及ばないと考えている. その結果, 前者の方が後より g の変化に伴う K^* の変化はゆるやかになっている. また, 実線と一点鎖線は固相内拡散がない場合を示し, 前者は平滑界面の場合であり, 後者は共存相を伴う場合である. 共存相を伴う場合には, g の変化に伴う K^* の変化は, 平滑界面の場合よりも緩和されることがわかる.

5. 結 言

従来採用されている実効分配係数を凝固形態と凝固条件に基づいて分類し, 共存相を伴う凝固で, 従来提出されていなかった固相内拡散を考慮した場合と共存相前面に濃度境界層を考慮した場合の理論解析を行なった.

共存相を伴う凝固系で, 液相本体が十分混合されている場合について, 4種類の実効分配係数を定義し, それぞれ理論解析によつて各実効分配係数を表わす式を求めた.

本解析結果を用いて, 岸武ら¹⁰¹¹⁾によつて報告された Al-Ag 系合金の一方凝固によつて得られた濃度偏析のデータを解析した結果, 理論値と実測値の間により一致がみられた.

両極端の固相内拡散が無限大の場合と固有内拡散のない場合を比較することによつて, 固相内拡散の効果を検

討した結果, $(-A)$ と K の値が大きいほど, Le が小さいほど固相内拡散の効果は顕著となることがわかった.

Appendix

基礎式(13), (14)式の解法

(18)式の境界条件: $C=1$ で $f=1$ から $\omega=1-\lambda$ となり, (19)式は(I)式となる.

$$f = \lambda C + (1-\lambda) \dots\dots\dots (I)$$

(I)式を X に関して微分して, (14)式に代入すると(II)式が得られる.

$$d^2C/dX^2 + (\alpha + \beta\lambda)(dC/dX) = 0 \dots\dots\dots (II)$$

(II)式を X に関して積分すれば(III)式となる.

$$dC/dX + (\alpha + \beta\lambda)C = P, (P: \text{積分定数}) \dots\dots (III)$$

境界条件: $X=0$ で $dC/dX = -\gamma C - \xi\tau K/\lambda$ を使って, P を求めると(IV)式となる.

$$P = (\alpha + \beta\lambda - \gamma)C^* - \xi\tau K/\lambda \dots\dots\dots (IV)$$

ただし, C^* は $X=0$ における濃度であり, 後述のように決定されるが, 現時点では未知である. さらに, (III)式を積分すると(V)式が得られる.

$$C = \frac{P}{\alpha + \beta\lambda} + Q \cdot \exp\{-(\alpha + \beta\lambda)X\},$$

(Q : 積分定数) $\dots\dots\dots (V)$

境界条件: $X=1$ で $C=1$ を用いて積分定数 Q を定め, (V)式に代入すると(14)式の解として(VI)式が得られる.

$$C = \frac{P}{\alpha + \beta\lambda} + \left(1 - \frac{P}{\alpha + \beta\lambda}\right) \cdot \exp\{(\alpha + \beta\lambda)(1-X)\} \dots\dots\dots (VI)$$

$X=0$ での濃度 C^* を(VI)式から求めると次のようになる.

$$C^* = \frac{P}{\alpha + \beta\lambda} + \left(1 - \frac{P}{\alpha + \beta\lambda}\right) \cdot \exp(\alpha + \beta\lambda) \dots\dots (VII)$$

(VII)式の P に(IV)式を代入して, C^* について解くと(VIII)式が得られる.

$$C^* = \frac{(\alpha + \beta\lambda + \xi\tau K/\lambda) \cdot \exp(\alpha + \beta\lambda) - \xi\tau K/\lambda}{\gamma + (\alpha + \beta\lambda - \gamma) \cdot \exp(\alpha + \beta\lambda)} \dots\dots\dots (VIII)$$

実数 λ はこの段階では未定であるが, これで, 基礎式の(14)式を境界条件((18)式)のもとで解いたことになる.

その解(VI)式が基礎式の(13)式を満足するように, λ と P を決めると次式が得られる.

$$\lambda = \frac{(Le)\{1 - K(1+\tau)/2\} - A}{A}$$

ただし, $A \equiv \frac{\Delta H}{mc_p c_b}$, $Le = \frac{k}{E}$ $\dots\dots\dots (IX)$

$$P = \{(\alpha + \beta\lambda - \gamma')(1-\lambda) - \xi\tau K\}/\lambda \dots\dots\dots (X)$$

$X=0$ での濃度 C^* は, (IV), (IX), (X)式から次のように無次元数 λ によつて決まることになる.

$$C^* = (\lambda - 1)/\lambda \dots\dots\dots (XI)$$

(14)式の解の(VI)式が(13)式も満足するための条件から λ が(X)式のように決定され, 一方, C^* が(VIII)式とは別に(XI)式のように求められた.(VIII)式の C^* と(XI)とを等置し, (IX)式を適用して整理すると, 次の(XII)式が得られる.

$$\xi = \frac{Rl}{E} = \frac{1}{\{1 - K(1+\tau)/2\}}$$

・ln

$$\left[\frac{(1-K) \left\{ (Le) \left(1 - \frac{K(1+\tau)}{2} \right) - 1 - A \right\} + A\tau K}{(1-K) (Le) \left\{ 1 - \frac{K(1+\tau)}{2} \right\} - (1-K) + \frac{AK(1+\tau)}{2}} \right] \dots\dots\dots (XII)$$

(14)式の α, β は(20)式と(21)式の無次元数 Le と A を用いて, $\alpha = \xi / (Le)$, $\beta = \xi \cdot A / (Le)$ と書けるので, この関係と, (X), (K), (XII)式を(VI)式に代入して, 共存相内の無次元濃度分布を求めると次のようになる。

$$C = \frac{(1-\tau)S - (1+\tau)A}{S} \cdot \frac{K}{\{2 - K(1+\tau)\}} + \frac{S\{1-K\} + AK(1+\tau)/2}{S\{1-K(1+\tau)/2\}} \left[\frac{(1-K)S - A(1-K) + A\tau K}{(1-K)S + AK(1+\tau)/2} \right]^{1-X} \dots\dots\dots (XIII)$$

ただし, $S = (Le) \{1 - K(1+\tau)/2\} - 1$ である。

記 号

- $A = \Delta H / mc_b c_p$ (—)
- $A' = \Delta H / mc_i c_p$ (—)
- C : 無次元濃度 ($= c / c_b$) (—)
- C^* : 共存相と固相の界面における融液の無次元濃度 (—)
- c : 溶質濃度 (%)
- c_b : 液本体の溶質濃度 (%)
- c_i : 溶質の初濃度 (%)
- c_l : 濃度境界層内の濃度 (%)
- c_o : 固・液界面の液相濃度 (%)
- c_p : 比熱 (cal/g·°C)
- c_s : 固相の溶質濃度 (%)
- \bar{c}_s : 固相の平均溶質濃度 (%)
- c'_s : 固・液界面の固相濃度 (%)
- D_s : 固相内分子拡散係数 (cm²/sec)
- E : 樹枝間の融液の混合拡散係数 (cm²/sec)
- f : 共存相内の液相分率 (—)
- f_s : 共存相内の固相分率 = $1 - f$ (—)
- G : 共存相前面の温度勾配 (°C/cm)
- g : 凝固系全体における固相および共存相の占める割合 (—)
- ΔH : 凝固潜熱 (cal/g)
- K : 平衡分配係数 (—)
- $K_1^*, K_2^*, K_3^*, K_4^*$: (27)~(30) 式の定義に基づく実効分配係数 (—)
- k : 熱拡散係数 ($= \kappa / c_p \rho$) (cm²/sec)
- L : 凝固系全体の長さ (cm)
- Le : ルイス数 ($= k / E$) (—)
- l : 共存相の厚み (cm)
- m : 液相線の傾き (°C/%)
- P : 積分定数 (—)
- Q : 積分定数 (—)
- R : 凝固速度 (cm/sec)
- S_v : 2次デンドライトアームの容積比表面積 (1/cm)

- S_{II} : 2次デンドライトアーム間隔 (cm)
- t : 凝固経過時間 (sec)
- X : 完全固相面から凝固進行方向にとつた無次元距離 ($= x/l$) (—)
- x : 完全固相面から凝固進行方向にとつた距離 (cm)
- x' : 鑄型内表面から凝固進行方向にとつた距離 (cm)
- x'' : デンドライト2次アームの中心から表面方向への距離 (cm)
- α : 伝熱に関する共存相内のペクレ数 ($= Rl/k$) (—)
- β : $\Delta H \cdot \rho Rl / \kappa m c_b$ (—)
- γ : $Rl(1-K)/E$ (—)
- $\gamma' = Rl(1-\tau K)/E$ (—)
- δ : 濃度境界層の厚み (cm)
- ϵ : 固相内拡散無限大の場合の K^* と固相内拡散のない場合の K^* との比 ($= [1 - (A/2) / \{(Le)(1-K) - 1\}] / [1 - (A/2) / \{(Le)(1-K/2) - 1\}]$) (—)
- θ : 共存相内温度 (°C)
- θ_m : 純物質の融点 (°C)
- κ : 熱伝導度 (cal/cm·sec·°C)
- λ : Appendix (IX) 式で示される定数 (—)
- ξ : 物質移動に関するペクレ数 ($= Rl/E$) (—)
- ρ : 密度 (g sec³)
- τ : $12lD_s/S_{II}^2 R$ (—)
- ω : (19)式の定数 (—)

文 献

- 1) E. SCHEIL: Z. Metallk., 34 (1942), p. 70
- 2) H. D. BRODY and M. C. FIEMINGS: Trans. AIME, 236 (1966), p. 615
- 3) J. A. BURTON, R. C. PRIM, and W. P. SLICHTER: J. Chem. Phys., 21 (1953), p. 1987
- 4) W. A. TILLER, R. A. JACKSON, J. W. RUTTER, and B. CHALMERS: Act Met., 1 (1953), p. 428
- 5) V. G. SMITH, W. A. TILLER, and J. W. RUTTER: Can. J. of Phys., 33 (1955), p. 723
- 6) T. F. BOWER, H. D. BRODY, and M. C. FLEMINGS: Trans. AIME, 236 (1966), p. 624
- 7) 浅井滋生, 靱 巖: 凝固現象協議会提出資料, 1977年9月, 19委-10029, 凝固-215
- 8) F. OETERS and M. SEIDLER: Arch. Eisenhüttenw., 48 (1977), p. 481
- 9) 浅井滋生, 佐原崇彦, 靱 巖, 鉄と鋼: 63 (1977), p. 1512
- 10) 岸武勝彦: 学位論文, 大阪大学, 1975年
- 11) K. KISHITAKE, S. NEJHASHI, H. IOKA, and T. OKAMOTO: J. of Crystal Growth, 35 (1976), p. 98
- 12) 宮内照勝: 化学工学, 10 (1960), p. 769