

論 文

UDC 536.421.4 : 620.192.43 : 669.15-404

鉄合金の凝固収縮に伴う偏析帯生成の数式モデル

野村 宏之*・樽谷 芳男*²・森 一美*³

Mathematical Model of Formation of Segregation Zone Caused by Volume Change in Solidification of Iron Alloys

Hiroyuki NOMURA, Yoshio TARUTANI, and Kazumi MORI

Synopsis :

A mathematical model with special respect to peritectic transformation has been given on formation of negative segregation zone during uni-directional solidification of iron alloys. The model has been developed for the case of equilibrium solidification and nonequilibrium one.

The analysis predicts that solute-depleted band is formed in the vicinity of the section of area reduction. The reduction ratio of cross section and carbon concentration are suggested to influence the intensity of the segregation. It is concluded that the negative segregation is caused by mass flow of solute-rich liquid in the interdendritic region to feed solidification contraction.

1. 緒 言

鋼凝固過程において生ずるマクロ偏析は鋼の材質に直接影響を及ぼす因子であり、実際のV偏析、逆V偏析、中心偏析などについて従来より多くの研究¹⁾が行われてきた。この結果実際の現象についての理解はかなり深まってきた。この結果実際の現象についての理解はかなり深まってきた。とくに、マクロ偏析生成に影響するもつとも重要な因子が、凝固界面における濃化溶鋼の流動であるとの考えはほぼ妥当なものとなつている。しかし実際のマクロ偏析現象においては浴の自然又は強制対流、凝固収縮による液流動が濃化溶鋼の流動に複雑に関連しており、偏析生成機構の解明は困難であり、未解決の問題が残されている。偏析生成機構を詳細に解明するためには、できるだけ単純化された条件における実験をつみ重ねることが必要と考えられる。

以上の観点より著者らは、液流動として凝固収縮に起因する濃化溶鋼の移動のみが起こり、それが局所的に拡大されて負偏析が生ずる系をとりあげる。本研究ではマクロ偏析の対象とする成分として鉄中のCおよびPを選び、それぞれについて偏析生成機構を表す数式モデルを与えた。なお従来本研究でとりあげるような系におけるマクロ偏析現象はAl合金に対してFLEMINGSら^{2)~4)}に

よつて解析と実験的検討が行われているが、鉄合金を対象として負偏析をとり扱った研究はない。

2. 解 析

2.1 偏析パターンについての定性的検討

鉄が凝固する場合の体積収縮についてはWRAY⁵⁾によつて詳細に検討されているが、これによるとたとえば0.1%Cの場合の収縮率は約3.7%である。凝固収縮により、凝固界面には凝固方向とは逆向きの液流動が生ずるが、凝固界面がデンドライトを含む固液共存相である場合には、デンドライト間隙で濃化液の流動が生ずることになる。その速度は次式で表される¹⁻³⁾。

$$V = -\beta / (1 - \beta) \cdot R \dots \dots \dots (1)$$

ここで V : 濃化液流動速度

R : 凝固速度

β : $(\rho_s - \rho_l) / \rho_s$ (ρ_l, ρ_s : 液相および固相の密度)

(1)式は $\beta > 0$ (凝固収縮) の場合 V と R は逆方向であることを示す。

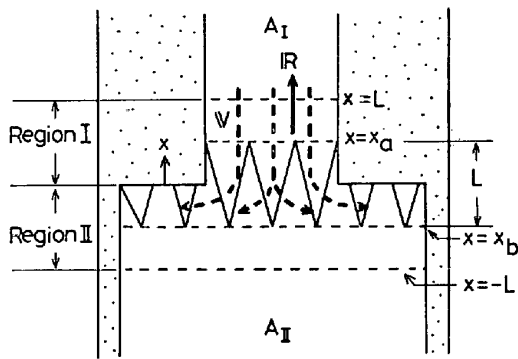
上記のデンドライト間濃化液の流動に特に外乱の影響がない場合には凝固後マクロ偏析は生じない。しかし凝固途中で濃化液の流動様式が何らかの原因で変化すると

昭和 53 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 3 月 14 日受付 (Received Mar. 14, 1980)

* 豊橋技術科学大学 工博 (Toyohashi University of Technology, 1-1 Aza-Hibarigaoka Tenpaku-cho Toyohashi 440)

*² 名古屋大学大学院 (現: 住友金属工業(株)) (Graduate School, Nagoya University, Now Sumitomo Metal Industries Ltd.)

*³ 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University)



R : Solidification velocity
 V : Velocity of liquid caused by volume contraction
 A_I : Sectional area of region I
 A_{II} : Sectional area of region II
 L : Length of liquid-solid layer

Fig. 1. Schematic picture showing interdendritic liquid flow caused by solidification contraction.

マクロ偏析が生成することになる。その1例として Fig. 1 に示すように凝固方向に断面積が不連続的に減少するつぼ内で鉄合金が上方向に凝固する場合を考える。図で、領域 I および領域 II は断面積が急激に変化する位置から上下方向における、固液共存相幅 L にひとしい距離までの範囲を示す。領域 I および II においては、凝固収縮による濃化液の流動状態が(1)式で示される場合とは異なる。すなわち模式的に破線で示したように、領域 II における凝固収縮を補うために領域 I から液が流入するが、その速度は(1)式で与えられるよりも大きく、これが dendrite 樹間の濃化液を稀釈することになると考えられる。結果として凝固後に生成する偏析は負偏析であり、偏析生成範囲は領域 I と II に及ぶものと推定される*。本研究では Fe-C-P 合金を対象とし、平衡凝固(C)および非平衡凝固(P)の両者について偏析モデルを確立する。

2.2 基礎となる方程式

一般に凝固中濃化液の流動に乱れがなく、液相が一方的に固相にトラップされる場合、溶質の濃化は

a) 平衡凝固の場合

$$C_L = \frac{C_0}{1 - (1-k)(1-f_L)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

b) 非平衡凝固の場合

$$C_L = C_0 f_L^{k-1} \quad \dots\dots\dots (3)$$

で表される。

つぎに凝固中濃化液の流動状態が変化する場合を考える。この場合の溶質濃化式を導くには dendrite 樹間微小エレメントについての溶質量保存式((4)式)および質量保存式((5)式)が必要である。

* 濃化液が到達する領域 I のつぼ周辺部では正偏析が生ずると考えられるが、これについては次報で述べる。

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} C) = -\nabla \cdot \rho_L f_L C_L \mathbf{V} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{\rho} = -\nabla \cdot \rho_L f_L \mathbf{V} \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで $\bar{\rho}$, C : 微小エレメント内の平均密度および平均溶質濃度
 ρ_L , C_L : 液相側の密度および溶質濃度
 f_L : 液相率

(4)および(5)式を変形する場合に、平衡分配係数 k を、平衡凝固および非平衡凝固に対してそれぞれ(6), (7)式のように適用する。

$$C_S = k C_L \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$C_S^* = k C_L \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで C_S : 固相濃度

C_S^* : 固液界面固相側濃度

(4)~(7)式より液相率と溶質濃度の関係として次の2式が誘導される。

a) 平衡凝固の場合

$$\frac{\partial f_L}{\partial C_L} = -\frac{k + \{1 - \beta - k + (1 - \beta) \mathbf{V} \cdot \nabla T / \varepsilon\} f_L}{(1 - k) C_L} \quad \dots\dots\dots (8)$$

b) 非平衡凝固の場合

$$\frac{\partial f_L}{\partial C_L} = -\left(1 + \mathbf{V} \cdot \frac{\nabla T}{\varepsilon}\right) \frac{1 - \beta}{1 - k} \frac{f_L}{C_L} \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで ε : 冷却速度

∇T : 温度勾配

すなわち(8), (9)式が、dendrite 樹間で液流動速度が一般的な大きさ(V)をもつ場合の溶質濃化式を与える。

(9)式はすでに FLEMINGS ら²⁾ によつて得られているが、(8)式は本研究で新たに誘導したものであり、詳細を Appendix に示す。なお Fig. 1 に示すような、本研究で対象にしている一方向凝固において、温度勾配はるつぼ長手方向(x方向)にのみ存在すると考える。この場合(8), (9)式中の $\mathbf{V} \cdot \nabla T$ は $V_x (\partial T / \partial x)$ に書き換えることができる。また $(\partial T / \partial x) / \varepsilon$ は凝固速度の逆数にひとしくなるので、濃化液流動速度 V_x を凝固速度の関数として適当に評価し、(8), (9)式に入れて解けば凝固後の溶質濃度分布が得られることになる。

2.3 凝固収縮にもとづく濃化液流動速度の推定

dendrite 樹間の液流動については、Fig. 1 における凝固界面 dendrite の位置によりつぎの3通りの場合に分けて考える必要がある。すなわち dendrite の先端部および完全凝固相の位置をそれぞれ x_a , x_b とすると、

- 1) x_a が領域 II 内にある.
- 2) x_a が領域 I 内にあり, x_b が領域 II 内にある.
- 3) x_b が領域 I 内にある.

に分けられる.

1) および 3) の場合には固液共存相内の液流動速度は(1)式で表され, 溶質の濃化に液の流動が影響を及ぼすことはない. この条件における領域 I, II 内の凝固を以下非流動期の凝固とよぶ. これに対して 2) の場合には 2.1 で述べたように, 液流動が 1) および 3) の場合とは異なっており, この場合の凝固を以下流動期の凝固とよぶ.

流動期における濃化液の挙動が凝固後のマクロ偏析に影響を及ぼす重要な因子になると考えられるが, その場合の液流動速度を定量的に評価する必要がある. いま固液共存相が Fig. 1 に示すような位置にあるとき (上記 2 の場合に相当する), 領域 I では, 側壁の影響により流れが垂直下降流になるのに対して, 領域 II では流れはるつぽ周辺部に向かうように方向を転ずると考えられる. 以下においてはそれぞれの領域に対して濃化液流動速度を液相率の関数として評価する.

2.3.1 領域 I における流動速度

この領域では液流動は側壁に平行に生じ, 領域 II の凝固収縮量を補うだけの液流動が生ずる. すなわち, 領域 I および II の断面積を A_I, A_{II} とすると, 領域 I の最下部では, (10)式で示される流速が生ずる.

$$V_x = -\frac{\beta}{1-\beta} R_x \frac{A_{II}}{A_I} \dots\dots\dots (10)$$

領域内の任意の液相率 f_L における流速は, 領域 I 最下部における液相率を f_L^N とすれば,

$$V_x = -\frac{\beta}{1-\beta} R_x \left(\frac{A_{II}-A_I}{A_I} \frac{f_L^N}{f_L} + 1 \right) \dots\dots\dots (11)$$

で表されると考えた. ここで $\alpha \equiv |x|/L$ とおき, $f_L^N = f_L - \alpha$ を(11)式に入れると(12)式が得られる.

$$V_x = -\frac{\beta}{1-\beta} R_x \left(\frac{A_{II}-A_I}{A_I} \frac{f_L - \alpha}{f_L} + 1 \right) \dots\dots\dots (12)$$

(12)式は, 液流速が領域 I 最下部で(10)式で示される大きさを持ち, 上方に向かつて液相率に対して単調に減少することを表している.

2.3.2 領域 II における流動速度

領域 I からほぼ平行流となつて流れ込む濃化液は領域 II においてるつぽ周辺部に向きを転じ, 流れはデンドライト間隙をぬる複雑な 3 次元流になると考えられ, V の x 成分 V_x を(13)式で近以して表す.

$$V_x = -\frac{\beta}{1-\beta} R_x \frac{A_{II}}{A_I} \cdot \frac{f_L}{f_L^N} \dots\dots\dots (13)$$

上式は, 液流速が領域 II 最上部 ($f_L = f_L^N$) で(10)式で表される速度をもち, それより下部 ($f_L < f_L^N$) では液相率の減少とともに(10)式で表されるよりも速度が小さくなると考えて導いたものである. $f_L^N = f_L + \alpha$ であるから, (13)式は

$$V_x = -\frac{\beta}{1-\beta} R_x \frac{A_{II}}{A_I} \left(\frac{f_L}{f_L + \alpha} \right) \dots\dots\dots (14)$$

となる.

2.4 包晶反応について

Fe-C 二元系において C 濃度が 0.09~0.53% の場合, 凝固途中でいわゆる包晶反応 (δ - γ 変態) が生ずることになる. 包晶反応が進行しているときには, 固液共存相ですでに晶出した δ 相 (C=0.09%) は γ 相 (C=0.17%) に変態しつつけるが, その間共存する液相の C 濃度は 0.53% 一定に保たれると考える. SCHWERTFEGER ら⁶⁾ の, 包晶反応を含む凝固のモデル計算によれば, 固相中 C の拡散ははやいため C の拡散は律速とはならず, 包晶反応はほぼ平衡状態図にしたがつて進行するものと考えられる. すなわち包晶反応開始時および終了時の液相率をそれぞれ ξ および ξ' とすると, 反応前後の溶質量保存により次式が成立する.

$$0.53\xi + 0.09(1-\xi) = 0.53\xi' + 0.17(1-\xi') \dots\dots\dots (15)$$

したがつて

$$\xi' = (11\xi - 2)/9 \dots\dots\dots (16)$$

となる.

本研究では 2.3 で述べたような液流動が存在する場合においても, 包晶反応は平衡反応であり, (15)式の関係が成立すると考えた. なお P は包晶反応には影響しないものとした.

2.5 凝固後における溶質濃度分布を表す式の誘導

基礎式(2), (3), (8), (9)に液流動速度式(12)又は(14)を入れて変形することにより, 凝固後の溶質成分のマクロ偏析を表す式を導くことができる. その場合解析は, C および P について, それぞれ液流動パターンが異なる領域 I, II にかけて行う.

2.5.1 C 濃度分布に関する解析

C は固体中の拡散が比較的是やいと考えられるため, 用いる液相濃化式は(2)又は(8)式である.

(1) 領域 I

この場合には凝固初期が流動期, また末期が非流動期となるが, 包晶反応との関係によりさらにつぎの 3 つの分類が必要である.

- i) 流動期で包晶反応が生じない場合 (Case A)
- ii) 包晶反応が流動期で開始するが, 流動期で終了し

ない場合 (Case B)

iii) 包晶反応が流動期で開始し、流動期で終了する場合 (Case C)

ここで非流動期における分類がなされないのは、包晶反応のいかんにかかわらず、固液共存相エレメント内の凝固後における溶質量は流動期終了時点における溶質量により、決定されるからである。

Case A

この場合には流動期で δ あるいは γ の単相の析出を伴う凝固が進行する。最初に流動期における溶質濃度と液相率の関係を求める。(8)式に(12)式を入れると、

$$\frac{\partial f_L}{\partial C_L} = - \frac{k + \left\{ 1 - \beta - k + \beta \left(\frac{A_{II} - A_I}{A_I} \cdot \frac{f_L - \alpha}{f_L} + 1 \right) \right\} f_L}{(1-k)C_L} \quad (17)$$

が得られる。ここで $P = \beta(A_{II} - A_I)/A_I$ とおけば(17)式は

$$\frac{\partial f_L}{\partial C_L} = - \frac{(1-k+P)f_L + k - \alpha P}{(1-k)C_L} \quad (18)$$

となる。(18)式を初期条件 $f_L = 1$, $C_L = C_0$ で積分する。

$$\int_1^{f_L} \frac{df_L}{(1-k+P)f_L + k - \alpha P} = - \frac{1}{1-k} \int_{C_0}^{C_L} \frac{dC_L}{C_L} \quad (19)$$

その結果、流動期における液相および固相の濃度として

$$C_L = C_0 \left(\frac{1 + \frac{k - \alpha P}{1 - k + P}}{f_L + \frac{k - \alpha P}{1 - k + P}} \right)^{(1-k)/(1-k+P)} \quad (20)$$

$$C_S = kC_L \quad (6)$$

が得られる。なお平衡分配係数としては δ 相析出および γ 相析出の場合に応じてそれぞれ k_δ および k_γ を用いるものとする。

流動期終了時点 ($f_L = \alpha$) における液相および固相の全溶質量はそのまま凝固末期まで保存されるから、凝固後の溶質濃度 C_S^E は

$$\begin{aligned} C_S^E &= \alpha C_{L, f_L = \alpha} + (1-\alpha) C_{S, f_L = \alpha} \\ &= C_0 \left\{ (1-k)\alpha + k \right\} \left(\frac{1+q}{\alpha+q} \right)^r \quad (21) \end{aligned}$$

で表される。ここで $q = (k - \alpha p)/(1 - k + p)$, $r = (1 - k)/(1 - k + p)$ である。

Case B

この場合は流動期終了時点において δ 鉄, γ 鉄および液相が共存している状態となる。前述のように、包晶反応進行中には固液共存相エレメント内の溶質量は保存されると考えられるので、凝固後の溶質濃度を求める場合には、包晶反応開始時 ($f_L = \xi$) の溶質量をもつて凝固

後の濃度とすればよい。すなわち、

$$C_S^E = 0.53 \xi + 0.09(1 - \xi) \quad (22)$$

で表される。ただし、 ξ は(20)式で $C_L = 0.53$ において得られる f_L にひとしい。

Case C

(18)式を $f_L = \xi'$ (包晶反応終了時の液相率), $C_L = 0.53$ を初期条件として積分すると、液相濃度として

$$C_L = 0.53 \left(\frac{\xi' + qr}{f_L + qr} \right)^{r_r} \quad (23)$$

が得られ、固相濃度は(6)式で計算される。凝固後の溶質濃度は流動期終了時点の全溶質量で表され、

$$\begin{aligned} C_S^E &= \alpha C_{L, f_L = \alpha} + (1-\alpha) C_{S, f_L = \alpha} \\ &= 0.53 \left\{ (1-k_r)\alpha + k_r \right\} \left(\frac{\xi' + qr}{\alpha + qr} \right)^{r_r} \quad (24) \end{aligned}$$

となる。なおここで q_r および r_r は $k = k_r$ とした場合の q および r である。

(2) 領域 II

この場合には凝固初期が非流動期、末期が流動期となるが、包晶反応との関係によりさらにつきのような分類が必要である。

i) 非流動期で包晶反応が開始しない場合

i)-a 流動期においても包晶反応が生じない場合 (Case D)

i)-b 流動期で包晶反応が開始するが、終了しない場合 (Case E)

i)-c 流動期で包晶反応が開始し、終了する場合 (Case F)

ii) 非流動期で包晶反応が開始する場合

ii)-a 流動期で包晶反応が終了しない場合 (Case G)

ii)-b 流動期で包晶反応が終了する場合 (Case H)

ii)-c 非流動期で包晶反応が終了する場合 (Case I)

流動期における凝固の解析は、(8)式に(14)式を入れた(25)式を用いる。

$$\frac{\partial f_L}{\partial C_L} = - \frac{k + \left\{ 1 - \beta - k + \beta A_{II}/A_I \cdot f_L / (f_L + \alpha) \right\} f_L}{(1-k)C_L} \quad (25)$$

Case D

非流動期終了時 ($f_L = 1 - \alpha$) での液相濃度は、(2)式において $f_L = 1 - \alpha$ において求めることができる。すなわち、

$$C_L = \frac{C_0}{1 - (1-k)\alpha} \quad (26)$$

流動期の液相濃度は、(26)式を初期条件として(25)式を積分して得られる。すなわち、

$$\int_{1-\alpha}^{f_L} \frac{df_L}{k + \left(1 - \beta - k + \frac{A_{II}}{A_I} \frac{f_L}{f_L + \alpha} \right) f_L}$$

$$= -\frac{1}{1-k} \int_{C_0/(1-(1-k)\alpha)}^{C_L} \frac{dC_L}{C_L} \dots\dots\dots (27)$$

上記より $C_{L,f_L=0}$ を求め、凝固後の溶質濃度として次式が得られる。

$$C_s^E = kC_{L,f_L=0} \dots\dots\dots (28)$$

Case E

この場合も非流動期終了時の液相濃度は(26)式で表されるが、つぎに $f_L=1-\alpha$ および(26)式を初期条件として(25)式を積分し、 $C_L=0.53\%$ となる液相率 ξ を求めることが必要である。包晶反応進行中はエレメント内の溶質量は保存されるから、凝固後の溶質濃度は(22)式で表される。

Case F

包晶反応開始時の液相率 ξ を求めるまでは Case E と同様の方法で行う。包晶反応終了時の液相率 ξ' は(16)式により与えられる。 $f_L=\xi'$ 、 $C_L=0.53\%$ を初期条件として(25)式を積分し、 $C_{L,f_L=0}$ を求めれば、(28)式により凝固後の溶質濃度を得ることができる。

Case G

凝固終了時には包晶反応開始時の全溶質濃度が保存されているので、凝固後固相濃度は凝固前の初期濃度にひとしい。すなわち

$$C_s^G = C_0 \dots\dots\dots (29)$$

が成立する。

Case H

包晶反応開始時の液相率 ξ は(2)式を用いて、

$$\xi = \frac{1}{1-k_\delta} \left(\frac{C_0}{0.53} - k_\delta \right) \dots\dots\dots (30)$$

で表される。さらに ξ' は(16)式により求めることができる。 $f_L=\xi'$ 、 $C_L=0.53$ を初期条件として(25)式を積分し、 $C_{L,f_L=0}$ を求めれば、(28)式により凝固後の溶質濃度を得ることができる。

Case I

非流動期終了時点における液相溶質濃度は、(26)式において $k=k_r$ とおいて得られる。これを初期条件として(25)式を積分し、 $C_{L,f_L=0}$ を求めれば、(28)式により凝固後の溶質濃度を得ることができる。

2.5.2 P濃度分布に関する解析

Pは固体内拡散がおそく非平衡凝固をするので、液相濃化式としては(3)又は(9)式を用いる。なおいつたん包晶反応が始まると、Pの濃化は、包晶反応の進行中および終了後とも液相- γ 鉄間界面の溶質分配で決定される。したがって包晶反応進行による分類については領域Iで Case B, C を、また領域IIでは Case E, F および Case G, H, I をそれぞれ同等に扱うことができる。

(1) 領域 I

Case A

(9)式に(12)式を入れると、(31)式が得られる。

$$\frac{\partial f_L}{\partial C_L} = -\left(\frac{1-\beta}{1-k} \right) \left\{ 1 + \frac{\beta}{1-\beta} \times \left(\frac{A_{II}-A_I f_L-\alpha}{A_I f_L} + 1 \right) \right\} \frac{f_L}{C_L} \dots\dots\dots (31)$$

これを $f_L=1$ 、 $C_L=C_0$ を初期条件として積分する。

$$\int_1^{f_L} \frac{df_L}{(1+P)f_L-\alpha P} = -\frac{1}{1-k} \int_{C_0}^{C_L} \frac{dC_L}{C_L} \dots\dots (32)$$

これから

$$C_L = C_0 \left(\frac{1-s}{f_L-s} \right)^t \dots\dots\dots (33)$$

が得られる。ここで $s=\alpha p/(1+p)$ 、 $t=(1-k)/(1+p)$ である。流動期終了時 ($f_L=\alpha$) における溶質量がそのまま凝固後に保存されるから、凝固後の溶質濃度は

$$C_s^E = \alpha C_0 \left(\frac{1-s}{\alpha-s} \right)^t + \int_\alpha^1 C_s^* df_L \dots\dots\dots (34)$$

で示される。(7)および(33)式から C_s^* を求め、(34)式を変形すると、

$$C_s^E = \alpha C_0 \left(\frac{1-s}{\alpha-s} \right)^t + \frac{k(1-s)}{1-t} \left\{ 1 - \left(\frac{1-s}{\alpha-s} \right)^{t-1} \right\} \dots (35)$$

が得られる。

Case B, C

包晶反応開始時 ($f_L=\xi$) の前後で固相の溶質分布が異なるので、 C_s^E は次式で表される。

$$C_s^E = \int_\xi^1 k_\delta C_{L,f_L \geq \xi} df_L + \int_\alpha^\xi k_r C_{L,\alpha < f_L < \xi} df_L + \alpha C_{L,f_L=\alpha} \dots\dots\dots (36)$$

$C_{L,f_L \geq \xi}$ は(33)式において $t=t_\delta$ とおいたものである。一方 $C_{L,\alpha < f_L < \xi}$ については以下のようにして求められる。 $f_L=\xi$ における液相濃度は(33)式から $C_L=C_0 \{ (1-s)/(\xi-s) \}^{t_\delta}$ であり、これを初期条件として(31)式を積分する。

$$\int_\xi^{f_L} \frac{df_L}{(1+P)f_L-\alpha P} = -\frac{1}{1-k_r} \int_{C_0 \left(\frac{1-s}{\xi-s} \right)^{t_\delta}}^{C_L} \frac{dC_L}{C_L} \dots\dots\dots (37)$$

これから

$$C_L = C_0 \left(\frac{1-s}{\xi-s} \right)^{t_\delta} \left(\frac{\xi-s}{f_L-s} \right)^{t_r} \dots\dots\dots (38)$$

が得られる。以上の関係を(36)式に入れると、

$$C_s^E = k_\delta C_0 \int_\xi^1 \left(\frac{1-s}{f_L-s} \right)^{t_\delta} df_L + C_0 \left(\frac{1-s}{\xi-s} \right)^{t_\delta} \times \left\{ k_r \int_\alpha^\xi \left(\frac{\xi-s}{f_L-s} \right)^{t_r} df_L + \alpha \left(\frac{\xi-s}{\alpha-s} \right)^{t_r} \right\} = k_\delta C_0 \frac{1-s}{1-t_\delta} \left\{ 1 - \left(\frac{\xi-s}{1-s} \right)^{1-t_\delta} \right\} + C_0 \left(\frac{1-s}{\xi-s} \right)^{t_\delta} \times \left[\frac{\xi-s}{1-t_\delta} k_r \times \left\{ 1 - \left(\frac{\alpha-s}{\xi-s} \right)^{1-t_r} \right\} + \alpha \left(\frac{\xi-s}{\alpha-s} \right)^{t_r} \right] \dots (39)$$

となる。

(2) 領域II

Case D

(9)式に(14)式を入れると、(40)式が得られる。

$$\frac{\partial f_L}{\partial C_L} = -\left(\frac{1-\beta}{1-k}\right)\left\{1 + \frac{\beta}{1-\beta} \frac{A_{II}}{A_I} \frac{f_L}{f_L + \alpha}\right\} \frac{f_L}{C_L} \quad (40)$$

非流動期終了時 ($f_L = 1 - \alpha$) の液相溶質濃度は

$$C_L = C_0(1-\alpha)^{k-1} \quad (41)$$

で表される。これを初期条件として(40)式を積分する。

$$\int_{1-\alpha}^{f_L} \frac{f_L + \alpha}{(1-\beta + \beta A_{II}/A_I) f_L^2 + \alpha(1-\beta) f_L} df_L \\ = -\frac{1}{1-k} \int_{C_0(1-\alpha)^{k-1}}^{C_L} \frac{dC_L}{C_L} \quad (42)$$

その結果次式が得られる。

$$C_L = C_0(1-\alpha)^{\frac{\beta}{1-\beta}(1-k)} \\ \times \left\{ \frac{(P+1)f_L + \alpha(1-\beta)}{(P+1)(1-\alpha) + \alpha(1-\beta)} \right\}^{\frac{(P+\beta)(1-k)}{(P+1)(1-\beta)}} / f_L^{\frac{1-k}{1-\beta}} \quad (43)$$

凝固後の溶質濃度は非流動期および流動期の固相溶質分布を加えて求められる。すなわち次式が得られる。

$$C_S^E = kC_0 \left\{ \int_{1-\alpha}^1 f_L^{k-1} df_L + (1-\alpha)^{\frac{\beta}{1-\beta}(1-k)} \int_0^{1-\alpha} \left\{ \frac{(P+1)f_L + \alpha(1-\beta)}{(P+1)(1-\alpha) + \alpha(1-\beta)} \right\}^{\frac{(P+\beta)(1-k)}{(P+1)(1-\beta)}} f_L^{-\frac{1-k}{1-\beta}} df_L \right\} \quad (44)$$

Case E, F

C_S^E は次式で表される。

$$C_S^E = \int_{1-\alpha}^1 k_\delta C_0 f_L^{k_\delta-1} df_L + \int_\xi^{1-\alpha} k_\delta C_L, \xi < f_L \leq 1-\alpha df_L + \int_0^\xi k_\gamma C_L, 0 < f_L \leq \xi df_L \quad (45)$$

$C_L, \xi < f_L \leq 1-\alpha$ に対しては(43)式を用いることができる。また $C_L, 0 < f_L \leq \xi$ に対しては、(43)式において $f_L = \xi$ とおいて得られる C_L' を初期条件として(40)式を積分することにより与えることができる。すなわち、

$$\int_\xi^{f_L} \frac{f_L + d}{(1-\beta + \beta A_{II}/A_I) f_L^2 + \alpha(1-\beta) f_L} df_L \\ = -\frac{1}{1-k_\gamma} \int_{C_L'}^{C_L} \frac{dC_L}{C_L} \quad (46)$$

ここで、

$$C_L' = C_0(1-\alpha)^{\frac{\beta}{1-\beta}(1-k_\delta)}$$

$$\times \left\{ \frac{(P+1)\xi + \alpha(1-\beta)}{(P+1)(1-\alpha) + \alpha(1-\beta)} \right\}^{\frac{(P+\beta)(1-k_\delta)}{(P+1)(1-\beta)}} / \xi^{\frac{1-k_\delta}{1-\beta}} \quad (47)$$

である。結局 $C_L, 0 < f_L \leq \xi$ として(48)式が得られる。

$$C_L = C_L' \left(\frac{\xi}{f_L} \right)^{\frac{1-k_\gamma}{1-\beta}} \left\{ \frac{(P+1)f_L + \alpha(1-\beta)}{(P+1)\xi + \alpha(1-\beta)} \right\}^{\frac{(P+\beta)(1-k_\gamma)}{(P+1)(1-\beta)}} \quad (48)$$

したがって凝固後の溶質濃度は次式のようになる。

$$C_S^E = C_0 \left[1 - (1-\alpha)^{k_\delta} + k_\delta (1-\alpha)^{\frac{\beta}{1-\beta}(1-k_\delta)} \int_\xi^{1-\alpha} \left\{ \frac{(P+1)f_L + \alpha(1-\beta)}{(P+1)(1-\alpha) + \alpha(1-\beta)} \right\}^{\frac{(P+\beta)(1-k_\delta)}{(P+1)(1-\beta)}} / f_L^{\frac{1-k_\delta}{1-\beta}} df_L \right. \\ \left. + k_\gamma \left(\frac{C_L'}{C_0} \right) \int_0^\xi \left(\frac{\xi}{f_L} \right)^{\frac{1-k_\gamma}{1-\beta}} \times \left\{ \frac{(P+1)f_L + \alpha(1-\beta)}{(P+1)\xi + \alpha(1-\beta)} \right\}^{\frac{(P+\beta)(1-k_\gamma)}{(P+1)(1-\beta)}} df_L \right] \quad (49)$$

Case G, H, I

非流動期の δ 凝固領域については、

$$C_{S, \xi \leq f_L \leq 1} = \int_\xi^1 k_\delta C_0 f_L^{k_\delta-1} df_L = C_0(1-\xi^{k_\delta}) \quad (50)$$

が、また非流動期で $\delta - \gamma$ 変態開始以降においては、

$$C_{S, 1-\alpha \leq f_L \leq \xi} = C_0 \xi^{k_\delta-1} \int_{1-\alpha}^\xi k_\gamma \left(\frac{f_L}{\xi} \right)^{k_\gamma-1} df_L \\ = C_0 \left\{ \xi^{k_\delta} - \xi^{k_\delta-k_\gamma} (1-\alpha)^{k_\gamma} \right\} \quad (51)$$

が成立する。流動期については $f_L = 1 - \alpha$ において $C_L = C_0 \xi^{k_\delta-k_\gamma} (1-\alpha)^{k_\gamma-1}$ を初期条件として(40)式を積分した式を用いる。すなわち、

$$C_L = C_0 \xi^{k_\delta-k_\gamma} (1-\alpha)^{k_\gamma-1} \left(\frac{1-\alpha}{f_L} \right)^{\frac{1-k_\gamma}{1-\beta}} \\ \times \left\{ \frac{(P+1)f_L + \alpha(1-\beta)}{(P+1)(1-\alpha) + \alpha(1-\beta)} \right\}^{\frac{(P+\beta)(1-k_\gamma)}{(P+1)(1-\beta)}} \quad (52)$$

以上の関係式を用いて、凝固後の溶質濃度を求めると、

$$C_S^E = C_0 \left[1 - \xi^{k_\delta-k_\gamma} (1-\alpha)^{k_\gamma} + k_\gamma \xi^{k_\delta-k_\gamma} \times (1-\alpha)^{k_\gamma-1} \int_0^{1-\alpha} \left(\frac{1-\alpha}{f_L} \right)^{\frac{1-k_\gamma}{1-\beta}} \times \left\{ \frac{(P+1)f_L + \alpha(1-\beta)}{(P+1)(1-\alpha) + \alpha(1-\beta)} \right\}^{\frac{(P+\beta)(1-k_\gamma)}{(P+1)(1-\beta)}} df_L \right] \quad (53)$$

が得られる。

3. 解析結果および考察

CおよびPについて凝固後の濃度分布を計算し、その結果の代表例を Fig. 2 および 3 に示した。計算に必要な平衡分配を係数としては $k_g^c=0.17^{7)}$, $k_f^c=0.32^{7)}$, $k_g^p=0.13^{8)}$, $k_f^p=0.06^{8)}$ の値を用いた。図中 C_s^E/C_0 は凝固後の溶質濃度の初濃度に対する比を表す。Fig. 2 は C 濃度分布について、初期 C 濃度を 0.12% とし、領域 II と領域 I の断面積比 (A_{II}/A_I) をパラメータとして計算した結果を示す。なお図中の英字記号は 2.5 で示した、包晶反応の生成時期に関する分類を示す。これによると $x=0$ すなわち断面積が急激に変化する位置においてピークを有する特徴的な負偏析パターンが得られた。全体的な負偏析の程度は A_{II}/A_I が大きくなるほど大きくなるが示された。これは、 A_{II}/A_I が大きくなるに従い、領域 I において凝固収縮による濃化液流動の速度が大きくなり、液本体の低濃度の液の流入量が増加し、固液共存相中の濃化液が稀釈されるからである。なお包晶反応生成時期の差によって濃度分布がとくに不連続的に変化することはないと考えられた。このことは P の場合についてもいえる。

Fig. 3 は P 濃度分布に及ぼす断面積比の影響を示したものである。計算においては初期 P 濃度を 0.02% とした。この場合には Fig. 2 の場合と異なつて $x=0$ にお

いて計算曲線が連続になっていないが、これは、現在までの数値計算技術によつても領域 II における計算結果にやむを得ず 4% 程度の誤差を生ずるからである。全体的な濃度分布の傾向および断面積比の影響は C の場合とほぼ同様であるが、 $x=0$ における負偏析の程度は P の場合の方が強くなるのがうかがわれる。これは C と P の平衡分配係数の差による。

以上の計算結果において C および P ともに $x=0$ でピークを有する負偏析パターンが示される理由はつぎのように考えられる。すなわち Fig. 1 の I および II の領域においては $x=0$ に近くなるほど、凝固中流動期の期間が長くなる。このことは位置が $x=0$ に近くなるほど凝固収縮流により濃化液の稀釈される程度が大きくなることを意味する。したがつて、 $x=0$ に近いところでは凝固後の溶質濃度が低くなると考える。

つぎに C 濃度分布および P 濃度分布におよぼす C 濃度の影響を計算し、Fig. 4 および 5 に示した。これによると、C 濃度の影響は P 濃度分布に対するよりも C 濃度分布に対しての方が大きいことが示されている。そこで C 濃度分布の $x=0$ における濃度比 ($C_{s,min}/C_0$) と C 濃度の関係を取り、Fig. 6 に示した。図において $C=0.11\%$ 付近から C 濃度の影響が現れ始め、凝固中の $\delta-\gamma$ 変態がとくに C の偏析に関与していることが推定された。

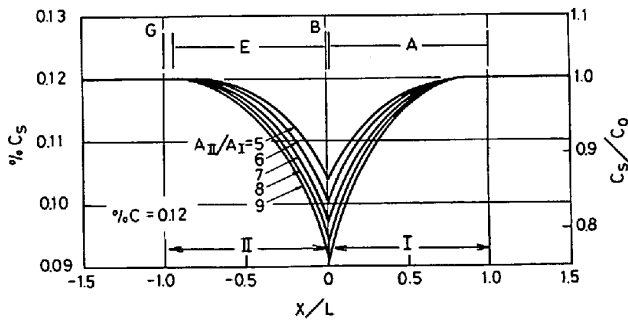


Fig. 2. Calculated concentration distribution of carbon in solidified specimen.

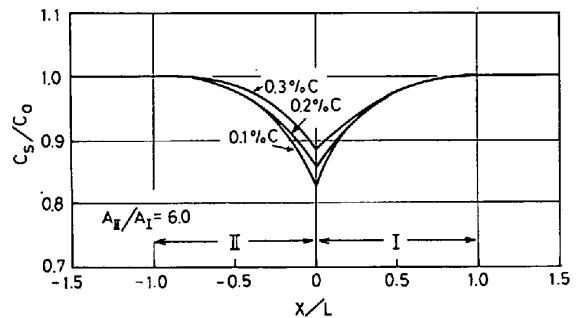


Fig. 4. Calculated concentration distribution of carbon in solidified specimen.

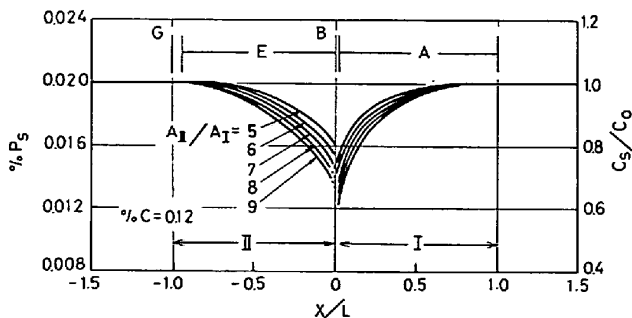


Fig. 3. Calculated concentration distribution of phosphorus in solidified specimen.

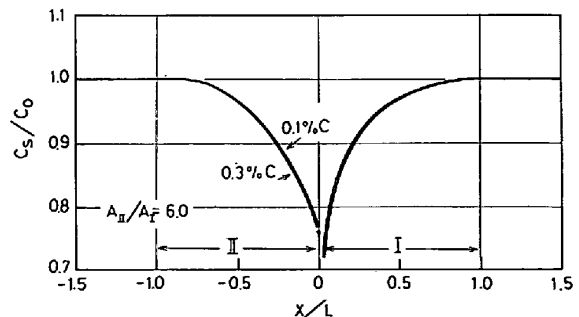


Fig. 5. Calculated concentration distribution of phosphorus in solidified specimen.

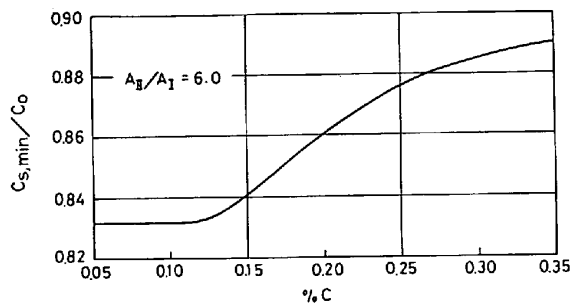


Fig. 6. Plot of $C_{S,min}/C_0$ against carbon concentration.

4. 結 論

鉄合金の凝固収縮に起因するマクロ偏析の 1 例として、断面積が不連続的に変化するつぼ中において鉄が一方凝固する場合に生ずる溶質の負偏析について理論的に考察した。具体的には、

1) C (平衡凝固) および P (非平衡凝固) について、凝固後のマクロ的溶質分布を表わす数式モデルを与えた。

2) C および P ともに、つぼ断面積の不連続的変化部において、ピークを有する負偏析帯が生ずることが示された。

3) 負偏析の程度は断面積比 (A_{II}/A_I) により変化し、凝固収縮流の強さに大きく影響されることが示された。

4) 凝固中の $\delta-\gamma$ 変態はとくに C の偏析に大きく影響することが示された。

なお本研究は著者の 1 人 (野村) が名古屋大学工学部鉄鋼工学教室在職中に同教室で行われたものである。

Appendix

(8) 式の誘導

(4) 式は (A-1) 式のように変形される。

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \bar{C}) = -C_L \nabla \rho_L f_L \mathbf{V} - \rho_L f_L \mathbf{V} \nabla C_L \quad \text{..... (A-1)}$$

これに (5) 式を入れる。

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \bar{C}) = C_L \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} - \rho_L f_L \mathbf{V} \nabla C_L \quad \text{..... (A-2)}$$

ここで、

$$\bar{\rho} = \rho_S f_S + \rho_L f_L \quad \text{..... (A-3)}$$

$$\bar{\rho} \bar{C} = C_S \rho_S f_S + C_L \rho_L f_L \quad \text{..... (A-4)}$$

である。さらに $C_S = k C_L$ および $f_S + f_L = 1$ を用いると、(A-4) 式は

$$\bar{\rho} \bar{C} = k C_L \rho_S (1 - f_L) + C_L \rho_L f_L \quad \text{..... (A-5)}$$

となる。したがって、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \bar{C}) &= k \rho_S \frac{\partial C_L}{\partial t} + C_L (\rho_L - k \rho_S) \frac{\partial f_L}{\partial t} \\ &+ f_L (\rho_L - k \rho_S) \frac{\partial C_L}{\partial t} + f_L C_L \frac{\partial \rho_L}{\partial t} \quad \text{..... (A-6)} \end{aligned}$$

が得られる。また (A-3) 式を微分すると、

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} = \rho_S \frac{\partial f_S}{\partial t} + f_L \frac{\partial \rho_L}{\partial t} + \rho_L \frac{\partial f_L}{\partial t} \quad \text{..... (A-7)}$$

となる。(A-6) 式および (A-7) 式を (A-2) 式に入れて整理すると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_L}{\partial t} (k \rho_S + \rho_L f_L - k \rho_S f_L) &= (-\rho_S C_L + k \rho_S C_L) \frac{\partial f_L}{\partial t} \\ &- \rho_L f_L \mathbf{V} \nabla C_L \quad \text{..... (A-8)} \end{aligned}$$

$1 - \beta = \rho_L / \rho_S$ を用いると (8) 式が得られる。

$$\frac{\partial f_L}{\partial C_L} = - \frac{k + \{1 - \beta - k + (1 - \beta) \mathbf{V} \nabla T / \epsilon\} f_L}{(1 - k) C_L} \quad \text{..... (8)}$$

文 献

- 1) たとえば a) M. C. FLEMINGS: Scand. J. Met., 5 (1976), p. 1
b) 鈴木是明, 宮本剛汎: 鉄と鋼, 63(1977), p. 45 および p. 53
c) 浅井滋生, 佐原崇彦, 鞭 巖: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1512
d) 熊井 浩, 浅野鋼一, 大橋徹郎, 野村悦夫, 藤井博務: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 894
e) 高石昭吾, 小舞忠信, 野呂克彦, 秋田靖博: 鉄と鋼, 60(1974), p. 915
- 2) M. C. FLEMINGS and G. E. NERO: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1449
- 3) M. C. FLEMINGS, R. MEHRABIAN, and G. E. NERO: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 41
- 4) M. C. FLEMINGS and G. E. NERO: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 50
- 5) P. J. WRAY: Met. Trans., 5 (1974), p. 2602
- 6) Y. K. CHUNG, D. REINISCH, and K. SCHWERTDFEGER: Met. Trans., 6A (1975), p. 235
- 7) J. CHIPMAN: Met. Trans., 3 (1972), p. 55
- 8) J. CHIPMAN and J. F. ELLIOTT: Electric Furnace Steelmaking, II, Chapter 16 (1962) [Interscience Publishes, New York]