

界面張力勾配が存在する 溶液中の微粒子の運動と凝固界面による捕捉

向井 楠宏*・林 煒*²

Motion of Small Particles in Solution with a Interfacial
Tension Gradient and Engulfment of the Particles by Solidifying Interface

Kusuhiro MUKAI and Wei LIN

Synopsis : In order to clarify the behavior of small non-metallic inclusions and bubbles in liquid steel in front of an advancing solid-liquid interface, the force acting on a particle, and the velocity of the particle, due to the interfacial tension gradient between particle and solution, were investigated theoretically and experimentally. The force and the velocity are theoretically described as a function of particle radius, viscosity of solution and interfacial tension gradient. The velocity of small bubbles in a water solution with $C_{18}H_{29}SO_3Na$ concentration gradient was observed. The theoretical equation derived in this paper can describe experimental results of the velocity. The critical solidifying velocity from particle pushing to engulfment by the interface was evaluated qualitatively by combining the effect of interfacial tension gradient induced by concentration and temperature gradient formed in boundary layer in front of the solid-liquid interface with the treatments developed by the previous investigators based on the wettability of the particle with the solid and liquid.

Key words : motion of small particle ; liquid steel ; solution ; non-metallic inclusion ; interfacial or surface tension gradient ; engulfment ; critical solidifying velocity.

1. 緒言

鋼中の非金属介在物の数量、分布、大きさと組成は鋼の品質を支配する。鋼材中に存在する介在物は溶鋼の凝固時に鋼中に残留したものであるから、凝固進行中の固液界面と介在物の相互作用および、界面付近での介在物の運動を明らかにすることは、高純度鋼の製造あるいは、介在物の分布をコントロールするうえで、重要な研究課題である。

凝固進行中の固液界面と粒子との相互作用については、これまでに、純粋な透明有機物を用いた観察実験と理論に関していくつかの研究¹⁾²⁾が行われてきた。これらの研究結果によれば、ある臨界凝固速度を境にして、粒子が凝固界面に捕捉されるか、逆に押し出されるということが明らかになっている。

一方、合金が凝固する場合には、凝固進行中の固液界面近くの液相側には、温度勾配と溶質の濃度勾配が存在する領域のあることがわかっている。温度勾配と溶質の濃度勾配の存在によって、その領域中にある粒子と溶液の界面に界面張力勾配が生じる。しかし、固液界面前面におけるこのような界面張力勾配の影響を考慮に入れた粒子の挙動に

についての研究は、著者らの知る限り皆無である。

溶液中粒子の界面張力勾配に基づく運動については、すでにいくつかの報告^{3)~8)}がなされているが、これらの研究は後述のように、本研究目的に直接利用できるような内容としては与えられていないものであったり、適用の可否を検討する必要があると考えられるものである。

本研究では、そこで界面張力勾配により溶液中の微小粒子に作用する力および、この力による微小粒子の運動速度を理論的に導出した。つぎに $C_{18}H_{29}SO_3Na$ の濃度勾配をもつ水溶液中の微小気泡の挙動を観察して、界面張力勾配による微粒子の運動を実験的に調べた。最後に、凝固進行中の固液界面前面の液相側における界面張力勾配の影響を考慮に入れて、粒子が凝固の終端まで押し出されるか、固相に捕捉されるかの境となる臨界凝固速度を新しく評価した。

2. 界面張力勾配による溶液中の微粒子の運動速度

2.1 界面張力勾配

粒子と溶液間の界面張力 σ は、粒子の組成が均一の場合、

平成5年4月19日受付 平成6年4月8日受理 (Received on Apr. 19, 1993; Accepted on Apr. 8, 1994)

* 九州工業大学工学部 (Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology)

* 2 九州工業大学工学部 (現:住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所) (Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology, now Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

通常、溶液の組成と温度の関数として表わされる。すなわち、

$$\sigma_{PL} = \sigma(C, T) \dots\dots\dots (1)$$

界面張力勾配は

$$K = d\sigma_{PL}/dx$$

$$= [\partial\sigma(C, T)/\partial C]_T(dC/dx) + [\partial\sigma(C, T)/\partial T]_C(dT/dx)$$

$$= K_C + K_T \dots\dots\dots (2)$$

ここで、

$$K_C = [\partial\sigma(C, T)/\partial C]_T(dC/dx) \dots\dots\dots (3)$$

$$K_T = [\partial\sigma(C, T)/\partial T]_C(dT/dx) \dots\dots\dots (4)$$

$dC/dx, dT/dx$ はそれぞれ粒子表面においてx方向に沿う溶質の濃度勾配と温度勾配。 $[\partial\sigma(C, T)/\partial C]_T, [\partial\sigma(C, T)/\partial T]_C$ はそれぞれ界面張力の溶質濃度依存性と温度依存性。 K_C は濃度勾配による界面張力勾配, K_T は温度勾配による界面張力勾配。

2・2 界面張力勾配により粒子に作用する力

まず、Fig. 1に示す場合を考える。紙面に平行な円柱粒子Pの半分は溶液 L_1 に、残りの半分は溶液 L_2 に存在する。

溶液 L_1 、溶液 L_2 と粒子Pとの界面張力をそれぞれ $\sigma_{PL1}, \sigma_{PL2}$ とする。Tanford⁹⁾およびEnghら¹⁰⁾の考えに従えば、界面張力に起因する粒子の推進力すなわちsurface tension force F_1 は、粒子のx方向への変化に伴う系の界面自由エネルギー(ヘルムホルツエネルギー)変化 dF^s を用いて、 $-dF^s/dx$ で与えられる。Fig. 1より $-dF^s/dx$ は(5)式で表せる。

$$F_1 = 2\pi R(\sigma_{PL1} - \sigma_{PL2}) \dots\dots\dots (5)$$

ここで、Rは円柱の粒子の半径である。

$\sigma_{PL1} > \sigma_{PL2}$ の場合、 F_1 の方向はx軸の正方向と一致し、 $\sigma_{PL1} < \sigma_{PL2}$ の場合には、 F_1 の方向はx軸の負の方向と一致する。

次に、溶液Lと球形の粒子の界面に、水平方向に沿って界面張力勾配が存在する場合を考える。Fig. 2に示すように、粒子から紙面に垂直に微小長さ dx の幅で切りとられる微小要素AA'B'Bを考える。ABの中点をa、A'B'の中点をa'とし、微小長さのAaおよびA'a'と接触する溶液を L_1 、aBおよびa'B'と接触する溶液をそれぞれ L_2 とする。 L_1, L_2 では濃度と温度は均一とする。(5)式より、長さ dx のa-a'-aの円周に作用する力は、(6)式で与えられる。

$$dF_1 = 2\pi y(\sigma_{PL1} - \sigma_{PL2}) \dots\dots\dots (6)$$

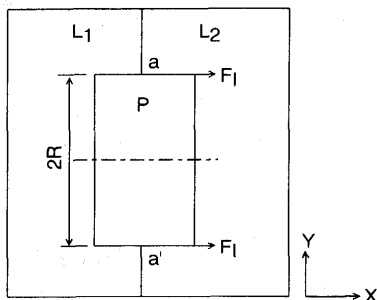


Fig. 1. Columnar particle at the interface of solution L_1 and L_2 .

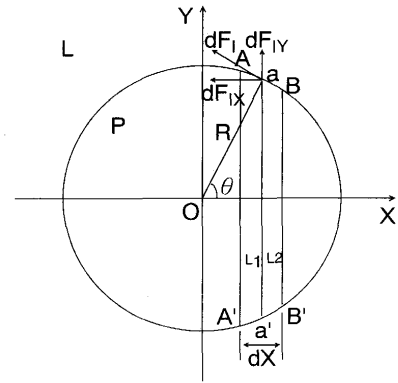


Fig. 2. The coordinate system used for calculating the force acting on a particle due to interfacial tension gradient.

また、 dF_1 のy軸に沿う分力は積分すれば、零になるので、(7)、(8)式が成り立つ。

$$F_{1y} = 0 \dots\dots\dots (7)$$

$$F_1 = F_{1x} \dots\dots\dots (8)$$

Fig.2より

$$dF_{1x} = dF_1 \cdot \sin\theta$$

$$= 2\pi y(\sigma_{PL1} - \sigma_{PL2}) \cdot (y/R)$$

$$= 2\pi(\sigma_{PL1} - \sigma_{PL2}) \cdot (y^2/R) \dots\dots\dots (9)$$

点aでの界面張力勾配をKとすれば、

$$\sigma_{PL1} - \sigma_{PL2} = -Kdx \dots\dots\dots (10)$$

また、

$$x^2 + y^2 = R^2 \dots\dots\dots (11)$$

ゆえに、(9)式は

$$dF_{1x} = -2\pi(K/R)(R^2 - x^2) dx \dots\dots\dots (12)$$

となる。したがって、

$$F_1 = F_{1x} = -(2\pi/R) \int_{-R}^R K(R^2 - x^2) dx \dots\dots\dots (13)$$

$K = d\sigma/dx$ が定数の場合、

$$F_1 = F_{1x} = -(2\pi K/R) \int_{-R}^R (R^2 - x^2) dx$$

$$= -(8/3)\pi R^2 K \dots\dots\dots (14)$$

(14)式右辺の負の符号は F_1 の方向がKの方向と反対になることを示す。すなわち、 F_1 は界面張力の高い方向から低い方向に作用する。 $K = d\sigma/dx$ がxとともに変化する場合、すなわち、 $K = \sigma'(x)$ では、

$$F_1 = -(2\pi/R) \int_{-R}^R \sigma'(x) (R^2 - x^2) dx$$

$$= -(4\pi/R) \int_{-R}^R x\sigma(x) dx \dots\dots\dots (15)^\dagger$$

この力 F_1 については、次の考えが報告されている。ミクロ的観点からは、溶質の濃度勾配のある溶液中の固体粒子は、

† (15)式は、Laplaceの方程式から出発しても同様に求めることができる(付録参照)。

溶質濃度の高い界面の方が溶質との相互作用が強いため、濃度の高い方へ引っ張られて移動するという考えである。Andersonら⁹⁾は、この考えのもとに粒子の移動速度 V_1 として次式を導いた。

$$V_1 = -(L/\eta)K \quad (16)$$

η は溶液の粘度、 L は溶質原子—粒子間の相互作用の特性距離 (characteristic distance) といわれるもので、見積もりが困難であり、(16)式を用いるには無理がある。

マクロ的には、粒子の移動は系の自由エネルギーを減少させようとする変化と考えることができる。界面張力 σ は、熱力学的には、単位界面積 A あたりの界面の過剰のヘルムホルツエネルギー F^s に等しい、すなわち $F^s = \sigma A$ である。系の相本体の変化は考えなくともよいので、この系の自由エネルギー変化 dF は界面のみを考えればよい。すでに述べたTanford⁹⁾、Enghら¹⁰⁾の考えはこのような熱力学的観点に基づくものであり、 $F_1 = -dF/dx = -dF^s/dx$ として表される。一方、界面張力は、界面に等方的に働く力でもあるので、付録に示すように、Laplaceの方程式をもとにしても、力 F_1 を求めることができる。本研究は、このマクロ的立場に基づく取り扱いである。

2・3 界面張力勾配による溶液中の微粒子の運動速度

2・3・1 界面張力勾配が存在する溶液中の粒子に作用する力
まず i) 粒子が球形、ii) 粒子半径 $R < 5 \times 10^{-5} \text{m}$ 、あるいはレノルズ数 ($Re = RV_1\rho_1/\eta$) が1以下 (ρ_1 は溶液の密度)、iii) 溶液相本体の流動は無視できる、と仮定する。また、界面張力勾配が水平方向に存在する場合だけを考える。ii)の仮定のもとでは、流体力学的には、気泡、液滴も固体粒子と同様に剛体球として取り扱える¹¹⁾¹²⁾。

水平方向に沿って、球形の粒子に作用する力は、Fig. 3に示すように界面張力勾配による駆動力 F_1 と、流体の抵抗力 F_D である。 F_1 は(14)あるいは(15)式で与えられる。

粒子が固体の壁から遠い場合、 F_D はStokes法則によって、(17)式で表される。

$$F_D = 6\pi\eta RV_1 \quad (17)$$

V_1 は粒子の界面張力勾配による運動速度である。

粒子が固体の壁に近い場合には、Stokes式は修正因子 β で修正される。すなわち、

$$F_D = 6\pi\eta RV_1\beta \quad (18)$$

β は(19)式¹³⁾¹⁴⁾で与えられる。

$$\beta = 1 + (9/8)(R/H) \quad (19)$$

ここで、 H は固体壁から粒子の固体壁側先端までの距離である。

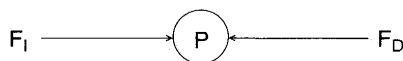


Fig. 3. Forces acting on a particle under the condition of interfacial tension gradient in horizontal direction.

したがって、 F_D は(20)式で与えられる。

$$F_D = 6\pi\eta RV_1[1 + (9/8)(R/H)] \quad (20)$$

2・3・2 界面張力勾配による溶液中の粒子の運動速度

a) K が定数で、粒子が固体壁から遠く離れている場合
(14)式と(17)式とNewtonの第二法則から、

$$-(8/3)\pi R^2K - 6\pi\eta RV_1 - C_A(4/3)\pi R^3\rho_1(dv_1/dt) = (4/3)\pi R^3\rho_P(dV_1/dt) \quad (21)$$

ここで、 ρ_P は粒子の密度であり、左辺の第三項は、粒子の運動によって動く溶液の質量と加速度の積であり、粒子だけでなく、その近くの溶液も加速されて運動することを意味する。 C_A は“質量係数”とよばれ、経験的に1/2とされている¹²⁾。このとき、(21)式は

$$dV_1/dt + 9\eta V_1/[(\rho_1 + 2\rho_P)R^2] = -4RK/[(\rho_1 + 2\rho_P)R^2] \quad (22)$$

となる。 V_1 について解くと、

$$V_1 = -(4RK/9\eta)\{1 - \exp[-9\eta t/(\rho_1 + 2\rho_P)R^2]\} \quad (23)$$

ここで、 t は粒子が運動しはじめてからの時間である。(23)式中の $9\eta/(\rho_1 + 2\rho_P)R^2$ の値は、一般に非常に大きい。たとえば、溶鉄中の Al_2O_3 粒子の場合、 $\rho_1 = 7.00 \times 10^3 \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $\rho_P = 3.99 \times 10^3 \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $\eta = 4.6 \times 10^{-3} \text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$ ¹⁵⁾、 $R = 5 \times 10^{-5} \text{m}$ とすれば、

$$9\eta/(\rho_1 + 2\rho_P)R^2 = 1.1 \times 10^3 (1/\text{s}) \quad (24)$$

したがって、

$$\exp[-9\eta t/(\rho_1 + 2\rho_P)R^2] \rightarrow 0 \quad (25)$$

すなわち、粒子は運動しはじめてから、約 $4.2 \times 10^{-3} \text{s}$ 以内に終速度(最大速度)

$$V_1 = -4RK/9\eta \quad (26)$$

の99%に達する。 V_1 の方向は K の方向と反対であり、界面張力の高いところから低いところへと向かう。

b) K が定数で、粒子が固体の壁に近い場合

a)と同様な方法で、(14)式と(20)式より、終速度、

$$V_1 = -(4RK/9\eta)[1 + (9/8)(R/H)]^{-1} \quad (27)$$

が得られる。

c) K が変数で、粒子が固体の壁から遠い場合

(15)式と(17)式より、終速度は、

$$V_1 = -(2/3\eta R^2) \int_{-R}^R x\sigma(x) dx \quad (28)$$

d) K が変数で、粒子が固体の壁に近い場合

(15)式と(20)式より、終速度は、

$$V_1 = -(2/3\eta R^2)[1 + (9/8)(R/H)]^{-1} \int_{-R}^R x\sigma(x) dx \quad (29)$$

3. 濃度勾配が存在する溶液中の微小気泡の運動の観察

3・1 実験方法

3・1・1 濃度勾配が垂直方向に存在する場合

実験装置の概略をFig. 4に示す。上下の槽を2枚の平行なガラス板(幅 $3 \times 10^{-2} \text{m}$ 、高さ $4.2 \times 10^{-2} \text{m}$)でつないだ。対

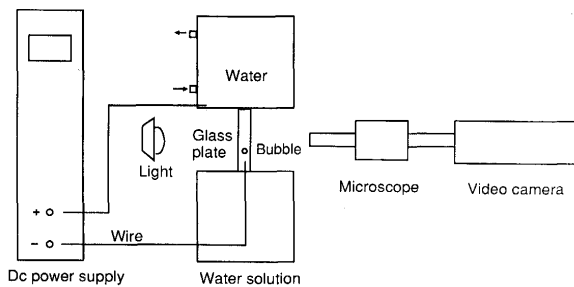


Fig. 4. Experimental apparatus in the case of vertical concentration gradient of $C_{18}H_{29}SO_3Na$.

流の防止のために、ガラス板間の距離は $4.50 \times 10^{-4}m$ と狭くし、 $C_{18}H_{29}SO_3Na$ 水溶液は、密度が純水より大きいので下の槽に入れ、純水は上の槽に入れた。二つの槽の液体の体積はガラス板間の体積に比して非常に大きく（約 1.8×10^4 倍）、上の槽には絶えず新鮮な蒸留水を補給し、水の入れ替えを行った（Fig. 4参照）。したがって、短時間では、ガラス板中の溶液の濃度勾配は変化しないと考えられる。先端を尖らせた金属細線（直径約 $4.50 \times 10^{-4}m$ ）をガラス板間に挿入し、電解により大きさの異なる多数の H_2 気泡を、短時間に多数発生させてから、ポテンシオスタットの電源を切った。そしてそのあとの気泡の運動を実体顕微鏡とビデオで観察し録画した。上の槽に蒸留水を入れ、水の入れ替えを開始してから、約5分後に測定を開始した。実験は $25^\circ C$ の恒温室内で行った。原子吸光法でガラス板間の両端の $C_{18}H_{29}SO_3Na$ の濃度を分析した。分析した濃度と、表面張力の $C_{18}H_{29}SO_3Na$ 濃度依存性のデータ¹⁶⁾を用いて、表面張力勾配を求めた。録画した像から気泡の大きさと運動速度を測定した。気泡の大きさの測定誤差は $\pm 7\%$ である。

3.1.2 濃度勾配が水平方向に存在する場合

二つの槽を水平に2枚の平行なガラス板でつなぎ、片方の槽に純水、他方の槽に $C_{18}H_{29}SO_3Na$ 水溶液を入れた。そのほかは3.1.1と同様である。

3.2 実験結果と考察

3.2.1 濃度勾配が垂直方向に存在する場合

垂直方向（上方を正）の表面張力勾配が $0.157N/m^2$ （下槽上端の $C_{18}H_{29}SO_3Na$ の濃度は $1.170mol/m^3$ 、上槽下端の濃度は $0.937mol/m^3$ ）の場合の、気泡半径と運動速度の関係の実験結果（実線）をFig.5に示す。気泡半径が約 $3.5 \times 10^{-5}m$ より大きい場合、運動速度は正の値を示し、気泡は上方へ動く、すなわち浮上する。しかし、 $3.5 \times 10^{-5}m$ より小さい場合には、運動速度は負の値となり、気泡は下方へ動く、すなわち沈降するという興味深い現象が観察される。最小二乗法で実験結果を整理し、次式(30)が得られた。

$$V_E = 1.963 \times 10^6 R^2 - 0.681 \times 10^2 R \quad (30)$$

ここで、 V_E (m/s), R (m) はそれぞれ測定した気泡の速度と半径である。

本実験の気泡は半径が $5 \times 10^{-5}m$ 以下の微小気泡であり、

しかも表面活性剤が存在するので、気泡を剛体球として取り扱うことができる¹¹⁾¹²⁾。したがって、(26)式およびStokesの法則が適用できると考えてよい。その場合、重力下での気泡の浮上速度 V_G は

$$V_G = 2g\Delta\rho R^2 / 9\eta \quad (31)$$

ここで、 $\Delta\rho = \rho_l - \rho_g$, ρ_g は気泡の密度である。

したがって、本実験条件下での気泡の運動速度 V_T は(32)式で与えられる。

$$V_T = V_G + V_i = 2g\Delta\rho R^2 / 9\eta - 4RK / 9\eta \quad (32)$$

(32)式に、 $g = 9.8m \cdot s^{-2}$, $\Delta\rho = 10^3kg \cdot m^{-3}$, $\eta = 8.90 \times 10^{-4}N \cdot s \cdot m^{-2}$ ¹⁷⁾, $K = 0.157N/m^2$ （本実験条件下での値）の値を代入すれば、(33)式が得られる。

$$V_T = 2.447 \times 10^6 R^2 - 0.784 \times 10^2 R \quad (33)$$

(33)式の計算結果（鎖線）をFig.5に示す。Fig.5より、(33)式の計算の結果は実験結果とほぼ一致し、(33)式で実験結果を記述できることがわかる。

3.2.2 濃度勾配が水平方向に存在する場合

表面張力勾配が $-9.84 \times 10^{-2}N/m^2$ （すなわち左から右へゆくほど表面張力が減少）のもとで測定した気泡の大きさ

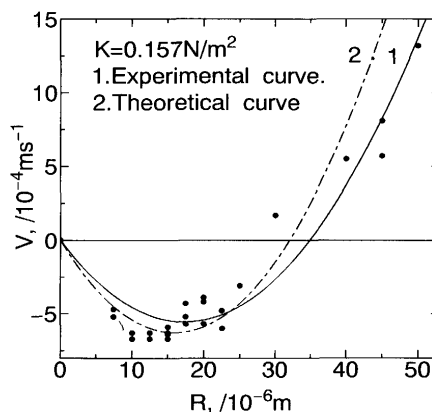


Fig. 5. Relation between bubble velocity and bubble radius in the case of $C_{18}H_{29}SO_3Na$ vertical concentration gradient.

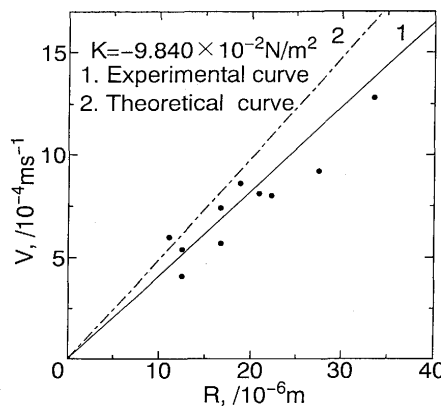


Fig. 6. Relation between bubble velocity and bubble radius in the case of $C_{18}H_{29}SO_3Na$ horizontal concentration gradient.

と水平方向の運動速度 V_E との関係(実線)をFig.6に示す。実測値に少しばらつきがあるが、速度 V_E (m/s) と半径 R (m) との間に直線関係のあることがわかる。 V_E と R との間に原点を通る直線関係を仮定し、実験結果を、最小二乗法を用いて整理すると、

$$V_E = 0.419 \times 10^2 R \dots\dots\dots (34)$$

となる。また、(26)式を用いれば、この条件下での気泡の水平方向の運動速度 V_T は、

$$V_T = -4RK/9\eta = 0.491 \times 10^2 R \dots\dots\dots (35)$$

となる。Fig.6に(35)式の計算結果(鎖線)を示すが、実験結果と計算結果はおおよそ一致しており、この場合にも、研究で導出した(26)式で実験結果を記述できることがわかる。

Youngら⁶⁾は、すでに温度勾配下の液体中の気泡の運動を実験により観察し、近似的にはあるが、気泡の速度式(36)を導出している。

$$V_1 = -(R/2\eta) (\partial\sigma/\partial T) (dT/dx) \dots\dots\dots (36)$$

Subramanian⁷⁾はマランゴニ数 Ma を用いて、(36)式を修正したが、その結果によれば、(36)式は、 $Ma=0$ の場合に相当し、 V_1 は Ma の増加とともに減少する。その後、Hardy⁸⁾はより注意深い実験によって、温度勾配下の気泡の運動は(36)式の V_1 より、10%前後低いものであることを見出し、本研究に近い結果を得ている。したがって、本研究結果は、温度勾配および濃度勾配に基づく界面張力勾配下の気泡の運動の記述に適用可能なことを示している。この結果はまた、粒子の運動状態においても静的状態で測定した表(界面張力の値が使用でき、界面付近における溶質の拡散、吸着が十分に速いものであることを示唆している。

すでに述べたように、表面活性成分が存在する微細気泡は、流体力学的には剛体球とみなせるので、(26)式は固体粒子にも適用可能と考えられる。しかし、固体粒子では、十分な大きさの K をもつ系が見出せなかったため、固体粒子についての(26)式の直接の検証は、行っておらず、今後の課題として残されている。

4. 臨界凝固速度についての考察

凝固進行中の固液界面前面には、常に温度勾配と濃度勾配のある領域が存在する。したがって、この領域にある粒子と液相の界面には界面張力勾配が生じ、これが粒子の運動の駆動力になる。そこで、粒子が凝固の終端まで押し出されるか、固相に捕捉されるかの境界となる臨界凝固速度を、従来の研究結果に加えて、界面張力勾配による粒子の運動を新しく考慮に入れて考察する。

Fig.7のように、凝固は x 軸正方向に沿って進行するとする。界面張力勾配による微粒子の運動速度 V_1 は(26)~(29)式で与えられる。

1) $V_1 > 0$ の場合、 i) 凝固速度 V_S が V_1 より小さければ、

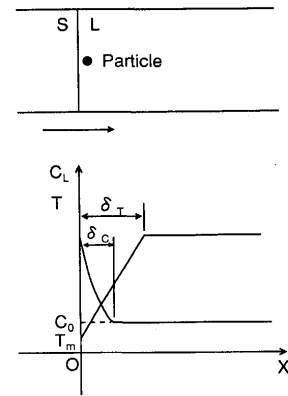


Fig. 7. Direction of solute and temperature in front of solidifying interface.

粒子は固液界面と接触することなく、凝固の終端まで移動する。ii) $V_S > V_1$ ならば、粒子は界面と接触する。ここでいう接触とは、粒子が界面と原子間距離に相当する距離に近づいた場合を意味し、 V_1 は事実上零になる。a) $\Delta\sigma_0 = \sigma_{PS} - \sigma_{PL} - \sigma_{SL}$ (σ_{PS} , σ_{PL} , σ_{SL} はそれぞれ粒子と固相, 粒子と液相, 固相と液相の界面張力) とすれば、文献¹²⁾から、 $\Delta\sigma_0 > 0$ のとき、 $\Delta\sigma_0$ によって、粒子に作用する力 F_P と界面に押し出される粒子の速度 V_P はそれぞれ、(37), (38)式で示される。

$$F_P = (1/2) \pi R \Delta\sigma_0 \alpha \dots\dots\dots (37)$$

$$V_P = a_0 \Delta\sigma_0 / 12 \eta \alpha R \dots\dots\dots (38)$$

ここで、 $a_0 = r_P + r_S$ (r_P , r_S はそれぞれ粒子と固相の原子半径)、 $\alpha = K_P / K_m$ (K_P , K_m はそれぞれ粒子と固相の熱伝導率)。固液界面は、 $\alpha > 1$ または $\alpha < 1$ の場合、非平面 (non-planar) で、 $\alpha = 1$ の場合、平面(planar)であり、粒子表面から界面までの最短距離を a_0 とした。 $\Delta\sigma_0 > 0$ において、 $V_S < V_P$ ならば、粒子は界面に捕捉される (Engulfment) ことなく、凝固の終端まで押し出される (Pushing)。一方、 $V_S > V_P$ では、粒子は界面に吸い込まれる。この場合の凝固臨界速度は V_C は、 V_1 と V_P のなかの大きい方の値となる。b) $\Delta\sigma_0 \leq 0$ では、臨界凝固速度 V_C は、 V_1 と等しい。

2) $V_1 \leq 0$ の場合、粒子は界面へ移動して接触する。しかし、粒子が固液界面に接触しても、なお力 F_1 は粒子に作用する。a) $\Delta\sigma_0 > 0$ では、臨界凝固速度 V_C は $F_1 (= -(8/3) \pi R^2 K)$ と F_P によって決まる。なお、粒子が気泡の場合でも、球形を保つと仮定する。 $|F_P| > |F_1|$ 、すなわち $\Delta\sigma_0 > (16/3) (KR/\alpha)$ ならば、粒子は液相側へ移動し、次式(39)より V_C が求められる。

$$(1/2) \pi R \Delta\sigma_0 \alpha - (8/3) \pi R^2 K - 6 \pi \eta V_C R_2 (\alpha^2 / a_0) = 0 \dots\dots\dots (39)$$

すなわち

$$V_C = (a_0 / 12 \eta \alpha) [(\Delta\sigma_0 / R) - (16/3) (K/\alpha)] \dots\dots\dots (40)$$

となる。(39)式の左辺の第三項は粒子に及ぼす界面(非平面または平面)の抵抗力である。b) $|F_P| < |F_1|$ 、すなわち、 $\Delta\sigma_0 < (16/3) (KR/\alpha)$ となると、臨界凝固速度は零となって、常に捕捉が生じることになる。

Table 1. Critical solidifying velocity and particle behavior.

$V_1 > 0$	$\Delta\sigma_0 > 0$	$V_c = V_1$, in the case of $V_1 \geq V_p$	In the case of $V_s > V_c$, particles are engulfed into solid. In the case of $V_s < V_c$, particles are pushed into liquid.
	$\Delta\sigma_0 \leq 0$	$V_c = V_1$	
$V_1 < 0$	$\Delta\sigma_0 > 0$	$\Phi > 0, V_c = \Phi^*$	
	$\Delta\sigma_0 \leq 0$	$V_c = 0$	

* $\Phi = (a_0/12\eta\alpha) [(\Delta\sigma_0/R) - (16/3)(K/\alpha)]$

以上の考察をもとにして、各種条件の下での粒子の挙動と臨界凝固速度をまとめてTable 1に示した。

なお、実際に凝固進行中の溶鋼において、 $\Delta\sigma_0$, V_1 , V_p を求め、臨界凝固速度 V_c を評価することは今後の課題として残されている。

5. 結言

(1) 界面張力勾配が存在する溶液中の粒子(流体力学的に剛体球とみなせる粒子)に作用する力を表す式として、(14)あるいは(15)式を、この場合の溶液中の粒子の運動速度を表す式として、(26)~(29)式を導いた。

(2) $C_{18}H_{29}SO_3Na$ の濃度勾配がある水溶液中での微小気泡の運動を直接観察した。実験結果は本研究で導出した(26)式を用いて記述することができる。

(3) 粒子が凝固の終端まで押し出されるか、固相に捕捉されるかの境界となる臨界凝固速度を、従来の研究結果に加えて、界面張力勾配による粒子の運動を新しく考慮に入れて評価し、臨界凝固速度について、新しい観点を提出した。

本研究の一部は、日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助成金で行われたことを記すとともに、本研究の実験に協力いただいた荒木隆之君に深く感謝します。

文 献

- 1) D.R.Uhlmann, B.Chalmers and K.A.Jackson: J.Appl. Phys., **35** (1964), p.2983
- 2) D.Shangguan, S.Ahuja and D.M.Stefanescu: Metall. Trans. A, **23A** (1992), p.669
- 3) J.L.Anderson, M.E.Lowell and D.C.Prieve: J.Fluid Mech., **117** (1982), p.107
- 4) E.Ruckenstein: J.Colloid Interface Sci., **83** (1981), p.77
- 5) S.S.Dukhin and B.V.Derjaguin: Surface and Colloid Sci., **7** (1974), p.322
- 6) N.O.Young, J.S.Goldstein and M.J.Block: J.Fluid Mech., **6** (1959), p.350
- 7) R.S.Subramanian: AIChE J., **27** (1981), p.646
- 8) S.C.Hardy: J.Colloid Interface Sci., **69** (1979), p.157
- 9) C.Tanford: Physical Chemistry of Macromolecules, (1961), p.254 [Wiley, New York]
- 10) T.A.Engel, H.Sandberg, A.Hultkvist and L.G.Norberg: Scand. J. Metall., **1** (1972), p.103

- 11) V. G. Levich: Int. Chem. Eng., **2** (1962), p.78
- 12) J. Szekeley: Fluid Flow Phenomena in Metals Processing, (1979), p.305 [Academic Press, New, York]
- 13) H. Brenner: Chem. Engng. Sci., **16** (1961), p.242
- 14) S. Yuu and Y. Fukui: AIChE Journal, **27** (1981), p.168
- 15) 溶鉄・溶滓の物性値便覧(日本鉄鋼協会編), (1972)
- 16) 改訂3版化学便覧・基礎編I(日本化学会編), (1984), [丸善]
- 17) 改訂3版化学便覧・基礎編II(日本化学会編), (1984), [丸善]
- 18) 小野 周: 表面張力, (1980), p.14 [共立]

付 録

Laplaceの方程式¹⁸⁾から出発して界面張力勾配による溶液中の粒子に作用する力を求める。

Fig.A1のように、溶液Lと球形の粒子の界面に水平方向に沿って、界面張力勾配が存在する場合を考える。 $x=x$ での界面張力を $\sigma(x)$, 溶液内の圧力を P_L , 粒子内の圧力を P_P とすれば、Laplaceの方程式¹⁸⁾によって、

$$\Delta P = P_P - P_L = 2\sigma(x)/R \dots\dots\dots (A-1)$$

紙面に垂直に微小長さ dx の幅で粒子から切りとられる微小要素の表面積は、(A-2)式で表される。

$$ds = 2\pi R dx \dots\dots\dots (A-2)$$

界面張力によってこの微小要素に作用する力は

$$\begin{aligned} dF_1 &= -\Delta P ds \\ &= -2\pi R [2\sigma(x)/R] dx \\ &= -4\pi\sigma(x) dx \dots\dots\dots (A-3) \end{aligned}$$

となる。

$$\begin{aligned} dF_{1x} &= \cos\theta \cdot dF_1 \\ &= -(4\pi/R) x \sigma(x) dx \dots\dots\dots (A-4) \end{aligned}$$

$$F_{1x} = - (4\pi/R) \int_{-R}^R x \sigma(x) dx \dots\dots\dots (A-5)$$

また、

$$F_{1y} = 0 \dots\dots\dots (A-6)$$

したがって、

$$F_1 = F_{1x} = - (4\pi/R) \int_{-R}^R x \sigma(x) dx \dots\dots\dots (A-7)$$

(A-7)式は(15)式と一致する。 $\sigma'(x)$ が一定の場合、(A-7)式は(14)式となる。

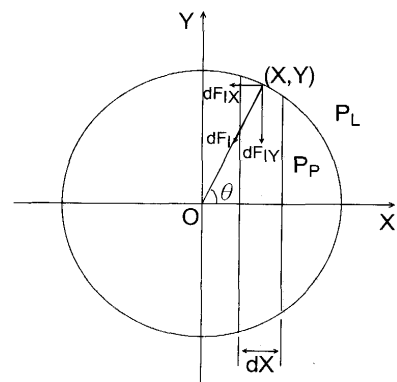


Fig. A1. The coordinate system used for calculating the force acting on a particle due to interfacial tension gradient with the Laplace equation.