

凝固界面での介在物, 気泡等異相粒子の捕捉, 押し出し

向井 楠宏*

Engulfment and Pushing of Foreign Particles Such As Inclusions
and Bubbles at Solidifying Interface

Kusuhiro MUKAI

Synopsis : Previous studies on the behavior of particles at an advancing solid-liquid interface were critically reviewed on the following points: 1) physicochemical feature of the advancing interface-particle system, especially the interface shape in relation to solute concentration in the liquid and the difference in thermal conductivity between particle and liquid, etc., 2) forces of buoyant, viscous drag, Saffman, van der Waals and interfacial tension gradient acting on the particle in the vicinity of the advancing interface, 3) theoretical treatises on the description of critical velocity V_c as a function of various factors of the system, particles are engulfed by the interface advancing at the rate larger than V_c , 4) experimental results on V_c in relation to particle radius, interface shape, viscosity of the liquid, temperature gradient in the liquid, free energy change in the transfer of particle from liquid to the solid phase, heat diffusivities of particle and liquid, solute concentration of the liquid and volume fraction of particle at the interface.

Key words : solidification front ; particle engulfment ; particle pushing ; inclusion ; bubble ; critical velocity.

1. はじめに

鋼材中に存在する非金属介在物および気泡の量とその分布形態は、鋼材の性質に密接に関わるが、これらの量、分布形態は溶鋼凝固時の凝固界面との相互作用すなわち、これらの粒子が凝固界面により捕捉されるか押し出されるかによって大きな影響を受ける。このような溶液中の異相粒子と凝固界面との相互作用は、材料プロセッシングにおいては他にも粒子分散強化型金属基複合材料中の粒子の分布、偏晶合金の組織形成などにも深く関わるものと考えられる。材料工学以外の分野でも、この相互作用は生物学的現象、土質力学、永久凍土での植物の成長の問題等に広く関わる。

鋼精錬プロセスにおいては、従来の介在物低減の技術的課題に加えて、連铸プロセスにおける鋼材への気泡の残留、オキサイドメタラジーにおける介在物分布制御の問題など、介在物や気泡と凝固界面との相互作用に関わると思われる技術的課題が、新しく持ち上がってきており、この相互作用の解明が待ち望まれている。

凝固進行中の固液界面と異相粒子との相互作用を理論と実験の両面から取り上げた最初の研究としては、30余年前の1964年に発表されたUhlmannら¹⁾の論文が知られている。

その後、理論の精密化、新しい因子の導入等種々の工夫がなされてきたが、現実の系特に溶融合金系の相互作用を記述するにはまだまだ不十分な状態にある。

本稿はそこで、この分野におけるこれまでの研究の進展状況と現在の問題点、将来の課題を著者らの研究結果を含めて簡単に紹介したい。

2. 凝固界面近傍の物理化学的記述

2・1 凝固進行中の凝固界面近傍の状態とその形

凝固進行中の溶液側には凝固界面に沿って温度勾配が形成される。また、凝固界面の形は凝固速度の増加とともに、一般に平滑状(planar)から、セル状(cellular)、樹枝状(dendritic)へと変化するが、理論的取り扱いについての殆どの論文は平面状の界面を取り扱っている。

凝固進行中の凝固界面前面に異相粒子が存在すると、粒子のまわりの温度分布、濃度分布に歪みが生じて界面の形が変化し、そのことによって粒子の運動にも変化が生じる。そのことが結果的に凝固界面による粒子の捕捉、押し出し挙動に影響を与える。

粒子が存在することによる界面の変形の問題はBollingと

Cisse²⁾が初めて取り上げた。彼らは、ギブストムソン効果¹⁾および粒子の運動に伴う粘性力がもとになって界面が圧力を受け融点が変わることの効果を考慮に入れて界面の形を考察した。次いでChernovら³⁾がギブストムソン効果と分子表面力を考慮に入れて界面の変形の問題を解析した。しかし、後にYemmouら⁴⁾が純液体の実験結果をもとに推察しているように、彼ら⁴⁾が実験に用いた系の界面の変形においては、後述の熱伝導率の相違の効果が支配的であり、ギブストムソン効果などの界面現象や粘性力など流体力学的現象は二次的効果しか果たさないと考えてよさそうである。

界面の形に影響を与える支配的因子の一つとして熱伝導率を上げることができる。粒子と液相の熱伝導率(それぞれ λ_p, λ_l)が異なると粒子のまわりの温度分布が変化し、そのため、Fig. 1に示すように界面の形が凹になったり($\alpha (= \lambda_p / \lambda_l) > 1$)、凸になったり($\alpha < 1$)する。ChernovとMel'nikova⁵⁾は、すでに1966年にこのことを論じ、その後Zubko⁶⁾らは界面が凹の場合、粒子は界面に捕捉されやすくなり、逆の場合捕捉されにくくなることを定性的にはあるが実験によって示した。Chernovら⁷⁾はさらに凝固界面が、本稿での重要概念である後述(3章)の臨界凝固速度 V_c で凝固している場合について、粒子の中心直下(界面が水平の場合)の界面の曲率半径と粒子半径 $R_p, \lambda_p, \lambda_l$ との関係式を導出した。Sasikumarら⁸⁾はその後熱伝導率のほか、粒子中心から界面の平面部までの距離、ギブストムソン効果とハマーカー一定数(Hamaker constant)が関係する分子表面力(molecular surface force)⁹⁾の効果を考慮に入れた場合の界面の形を数値解により求めた。PötschkeとRogge⁹⁾は熱伝導率のみ

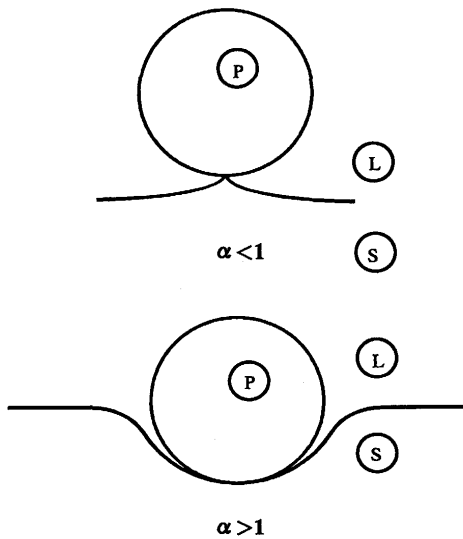


Fig. 1. The interface shape as it approaches the particle in relation to the value $\alpha, \alpha = \lambda_p / \lambda_l$.

を考慮に入れた場合の温度分布式を導出し、Shangguanら¹⁰⁾は、粒子の中心直下における界面との距離が d の場合の界面の曲率半径と $\lambda_p, \lambda_l, R_p, d$ との関係式を導出した。

液相に含まれる溶質も界面の形に影響を与える。粒子が存在すると、溶質の拡散が粒子に妨げられて粒子のまわりの濃度分布に歪みが生じる。固液界面での固相の融点は溶質濃度により変化するので、この濃度分布の歪みによっても界面の形は変化する。

Temkinら¹¹⁾はこの溶質濃度分布の歪みの効果とギブストムソン効果および分子表面力の効果による融点の変化を考慮に入れて界面の形の変化を記述することを試みた。PötschkeとRogge⁹⁾は溶質濃度分布の歪み効果と、熱伝導率の相違の効果の両方を考慮して、数値解により界面の形を記述することを試みた。

SasikumarとRamamohan¹²⁾は、さらに、界面での融点については、Temkinら¹¹⁾と同様溶質濃度、ギブストムソン効果、分子表面力を考慮し、温度場の歪みについては、熱伝導率の相違を考慮に入れて、数値解により表面の形を求めた。

2・2 凝固界面近傍の粒子に働く力 (Fig. 2 参照)

2・2・1 粒子-凝固界面間距離が原子間距離より十分に大きい場合

(1) 重力: 粒子の密度 ρ_p と液相の密度 ρ_l に差がある場合、重力加速度を g とすれば粒子には次式(1)で表される力 F_g が働く。

$$F_g = - (4/3) \pi R_p^3 (\rho_p - \rho_l) g \dots\dots\dots (1)$$

(2) 粘性力: 壁面(平面)-粒子間距離 d が粒子半径 R_p に比較して大きい、すなわち $R_p/d \ll 1$ の場合、Brenner¹³⁾は

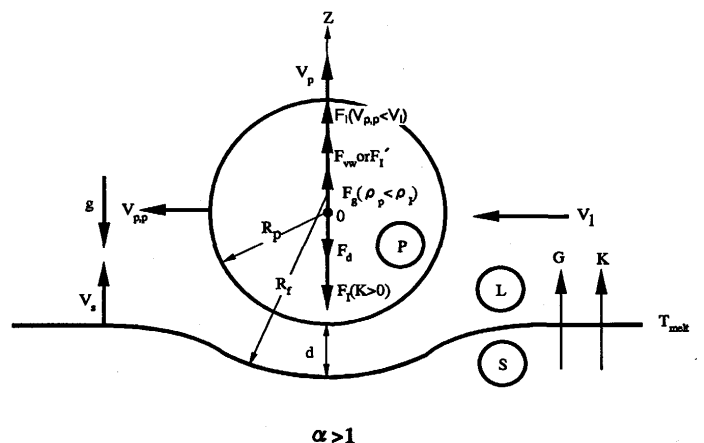


Fig. 2. Schematic drawing showing a particle in front of the solid-liquid interface and the forces acting on the particle. V_s is solidification velocity.

† 界面の曲率半径(平均)が $r_{f,a}$ 、界面張力が $\sigma_{s,l}$ のとき、固相の圧力の変化 $\Delta p = 2\sigma_{s,l}/r_{f,a}$ 、に伴う化学ポテンシャルの変化により融点が $2v_l\sigma_{s,l}/(\Delta S R_{f,a})$ だけ変化する。 v_l はモル体積、 ΔS は融解のエントロピー。

近似的に次式(2)を導いた。

$$Fd = -6\pi\eta R_p V_p \beta = -6\pi\eta R_p V_p \left\{ 1 + 9R_p/8(d + R_p) \right\} \quad (2)$$

ここで、 η ；液相の粘度、 V_p ；粒子の速度。式(2)の修正項 β の中の $d + R_p$ を d で置き換えた次式(3)は d が原子間距離以上であれば、広い範囲にわたり β についてのBrenner¹³⁾の精密解の値とよく一致する。

$$\beta = 1 + 9R_p/8d \quad (3)$$

一方、Shangguan¹⁰⁾らはUhlmann¹¹⁾が用いた近似 $\beta = R_p/d$ を用いて界面が変形した場合の F_d の式(4)を導いた。

$$F_d = -6\pi\eta V_p \alpha^2 (R_p^2/d) \quad (4)$$

(3) Saffman力：界面近傍液相の流速に勾配がある場合、粒子の両側での流速の差によって粒子に力が加わる。層流の場合その力 F_l ¹⁴⁾は

$$F_l = -6.46\eta R_p^2 (V_{p,p} - V_l) (s/\nu)^{1/2} \quad (5)$$

ここで $V_{p,p}$ ；界面に平行な方向の粒子の速度、 V_l ；同方向の液相の流速、 s ；液相の速度勾配、 ν ；動粘度。

(4) 界面張力勾配による力：凝固進行中の界面前面には、2・1で述べたように温度勾配、濃度勾配が存在する。粒子-液相間の界面張力は温度、濃度により変化するので、温度勾配、濃度勾配のある領域では、界面張力勾配が生じる。界面張力は単位界面積あたりの過剰の自由エネルギー(ヘルムホルツエネルギー)とみなせるので、自由エネルギーの勾配すなわち界面張力勾配が力になり得るとする取り扱いが可能である^{15,16)}。後述の2・2・2の(2)においてもPötschkeとRogge⁹⁾は、粒子が界面に接触した場合に受ける力として、系の界面の生成、消失に伴う界面張力勾配(固液界面に垂直な方向での)を取り上げている。しかし、界面近傍の温度勾配、濃度勾配に起因する界面張力勾配によって生じる力を粒子の運動の解析に組み入れた取り扱いはこれまでの研究では皆無であり、この分野の従来の取り扱いの盲点ともなっていたと考えられる。

向井と林^{17,18)}はそこで凝固界面近傍におけるこの界面張力勾配 K による粒子の挙動を実験と理論により解明することを試みた。剛体粒子が界面張力勾配 K の溶液中にある場合、粒子に働く力 F_l として次式(6)を導出した。

$$F_l = - (8/3) \pi R_p^2 K \quad (6)$$

そして、濃度勾配に基づく界面張力勾配下の微小気泡の運動を観察し、上式の妥当性を確かめた。表面活性成分が存在する溶液中の微細気泡は、流体力学的には剛体球とみなせる^{19,20)}ので、式(6)は固体粒子にも適用可能と考えられる。しかし、固体粒子についての式(6)の直接の検証はなされていないので、今後の課題として残される。溶鋼の凝固界

面近傍において、式(6)で表されるところの粒子に作用する力 F_l が非常に大きなものであることは、著者ら¹⁸⁾がFe-O、Fe-S系等での気泡、あるいは非金属介在物の速度を見積もった結果を見れば明らかである。

2・2・2 粒子-界面間の距離が原子間距離のオーダー程度である場合

粒子と凝固界面の距離が原子間距離のオーダーに近接した場合、すなわち、マクロ的には、界面に付着した状態を考える。

(1) van der Waals力：半径 R_f 、 R_p の粒子が真空中で距離 d だけ離れている場合に作用するvan der Waals力 F_{vw} は、次式(7)で求められる²¹⁾。

$$F_{vw} = (32/3) AR_f^3 R_p^3 (d + R_f + R_p) \left\{ d^2 (d + 2R_f)^2 (d + 2R_p)^2 (d + 2R_f + 2R_p)^2 \right\} \dots (7)$$

ここで A はHamaker定数であり、次式(8)で与えられる。

$$A = \pi^2 C_{sp} q_s q_p \quad (8)$$

ここで、 C_{sp} ；London-van der Waals定数、 q_s 、 q_p ；物体の単位体積あたりの原子数。 F_{vw} を具体的に見積もるには、Hamaker定数 A の値を知る必要がある。PötschkeとRogge⁹⁾は、平面($R_f \rightarrow \infty$)状界面と粒子が近接した状態での F_{vw} は、2・2・1の(4)の界面張力勾配に起因するものとして次式(9)を導いた。

$$A = 12\pi d_0^2 \Delta\sigma_0 \quad (9)$$

d_0 は粒子-界面間の距離が最小の場合であり、両者が接触した状態とみなせるので両者の表面の原子間距離と考えることができる。 $\Delta\sigma_0 \equiv \sigma_{ps} - \sigma_{pl} - \sigma_{sl}$ であり、 σ_{ps} 、 σ_{pl} 、 σ_{sl} はそれぞれ粒子-固相、粒子-液相、固液界面の界面張力。式(9)に含まれる $\Delta\sigma_0$ はしかし、3・2で述べるように実際にはその正確な見積もりが困難である。そのため後述の V_c に $\Delta\sigma_0$ が含まれる場合には、 V_c の定量的評価は非常に難しい。

これとは別にChernov³⁾は分子表面力に起因する力として、次式(10)を提案した。

$$F'_{vw} = B_3 R_p / d^2 \quad (10)$$

B_3 はvan der Waals力に関するエネルギーで、昇華熱からおよそ 10^{-21} Jのオーダーであると見積もられる。

(2) 界面張力勾配による力 F_l ：粒子が界面に接触した状態でも、界面張力勾配が粒子の大きさのオーダー程度以上であれば、著者ら¹⁸⁾が指摘したように F_l は粒子に及ぼす力としては無視できなくなる。著者ら¹⁸⁾とは別に、Shangguan¹⁰⁾は上記のPötschke⁹⁾の取り扱いすなわち、粒子-凝固界面の距離の変化に伴うヘルムホルツエネルギーの変化割合 K が界面に接した場合の値をそのまま粒子に働く力 F_l として用いた。

(3)その他：粒子-凝固界面間の距離が原子間距離オーダーの場合でも、粘性力も作用する。しかし、大中²²⁾が指摘しているように、この場合には、連続体力学が適用できず、希薄流体力学や分子動力学などを適用せねばならないであろう。

3. 臨界凝固速度

2章で述べたように、固液界面と粒子は互いに影響を及ぼし合うが、凝固の進行とともに粒子は固相に捕捉(engulfment)されるか、液相側に押し出される(pushing)。Uhlmann¹⁾は、この捕捉と押し出しを支配する因子として凝固速度に着目し、凝固速度がある臨界速度以上になると粒子が捕捉されることを初めて見出し、この速度を臨界凝固速度(critical velocity)と名付けた。そして、 V_c を各種因子の関数として表すことを試みた。

その後の V_c の理論的取り扱いでは、(1)2章の界面近傍の液相側の温度分布、溶質濃度分布から界面の形をどのようにして記述するのか、(2)それらと2・2の粒子に働く各種の力をどのように組み合わせ、粒子の挙動を記述するための現実の系により近いモデルを構築するのか、そして、(3)粒子の運動と凝固速度との関係、とりわけ V_c をいかに正確に記述するのが主な課題となっている。

実験の面からも、 V_c と各種因子との関係が水溶液などの室温での研究から、高温の溶融合金系での研究に至るまで行われてきており、理論の検証、あるいは未知の現象の解明に貢献してきた。

3・1 理論的取り扱い

Uhlmann¹⁾は粒子が凝固界面に近接した状態では、粒子-液相-固相系の界面自由エネルギーは式(11)に示される形で変化すると仮定し、 n は4から5の値を取るものと考えた。

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_0 \left\{ \frac{d_0}{(d_0 + d)} \right\}^n \dots\dots\dots (11)$$

そしてこの界面自由エネルギーに基づく系の化学ポテンシャルの変化が、粒子-界面間液相(膜)の物質移動(拡散)の駆動力となり、これによる液相の物質移動と、界面の成長(凝固)に伴う液相から固相への物質の移行が、定常的に釣り合うと考えた。次にエネルギー的には、上記界面自由エネルギーの変化等、系の自由エネルギーの変化の釣り合いを考え、上記質量の釣り合いの関係式とを組み合わせ、 V_c を R_p 、 η 、拡散係数 D 等を用いて表す式を導出した。式の導出の際の仮定、式の実用性などについていくつかの問題点は指摘できるが、とにもかくにも初めて理論的に解析した業績は記念されるべきものであろう。

BollingとCisse²⁾はUhlmann¹⁾の結果から出発して、2・1で述べたところの粒子の存在による界面の変形や粒子が粒界に接触するときの接触点の数などを考慮に入れて、定常

状態での臨界凝固速度式を導出した。

Chernov^{3,7,11)}は、界面の変形を考慮した状態において、粒子に働く粘性力($\beta = R_p/d$ としたもの)と斥力としての分子表面力に關係する力(式(10))の釣り合いをもとに式(12)、(13)を導出した。

$$V_c = 2.6 \times 10^{-11} k / (R_p^2 m C_0) [cm/s], R_p [cm] \dots\dots\dots (12)$$

$$V_c = B_3 (1 + \kappa) \left\{ 9(1 - 2\kappa) \right\}^{1/4} / \left\{ 24\eta R_p l (1 - 2\kappa) \right\} \dots\dots\dots (13)$$

ここで、 k ；分配係数、 $m (= \partial T_l / \partial C_0)$ ；液相線の勾配、 T_l ；液相線温度、 C_0 ；溶質濃度、 $\kappa = (\lambda_l - \lambda_p) / (2\lambda_l + \lambda_p)$ 、 $l = B_3 v_l / (\Delta SG)$ 、 G は温度勾配。式(12)は、溶質濃度分布の歪みによる界面の変形を考慮した場合の關係式に系の適当な物性値を代入して得られたものであり、式(13)は粒子と液相の熱伝導率の相違による界面の変形の効果を考慮に入れた場合のものである。また、界面に粒子を押しつける粘性力は気泡の場合固体粒子より4倍小さくなるので、気泡は固体粒子より臨界凝固速度が4倍も大きくなり捕捉されにくくなるとしている。式(12)、(13)は、 B_3 を除けば見積り困難なあるいは任意性のある変数が含まれていない点で、使用の際に便利である。また、式(12)、(13)は V_c の R_p 、 κ 、 m 、 C_0 依存性を明解に示している。

PötschkeとRogge⁹⁾は、臨界凝固速度 V_c では、van der Waals力 F_{vw} と粘性力 F_d が釣り合っており、しかも、粒子-界面間の距離 d に関する微分値も等しくなる、すなわち $F_{vw}(d)$ と $F_d(d)$ は $d = d_c$ において接するはずであるとした。 d_c は V_c における粒子-界面間の距離である。以上の関係をもとに液相が不純物を含まず界面が平面の場合に次式(14)を導出した。

$$V_c = \Delta\sigma_0 d_0 / 12\eta R_p \dots\dots\dots (14)$$

さらに界面の変形についても、2・1の熱伝導率との関係を解析解により、また溶質濃度の寄与を数値解により求めた。そして1142個の異なる値を用いて、 V_c の熱伝導率および溶質濃度への依存性を数値解により求め帰式の形で表した。

Sasikumar^{8,12)}は、粒子の運動、界面の変形の取り扱いについては、基本的には上記のChernov^{3,7,11)}の方法をもとにしているが、新しい点としては、臨界凝固速度 V_c は界面(平面部)からの距離に対して最大となる粒子の速度 $V_{p,m}$ に等しくなるはずとしたことにある。この関係を用いて、 V_c と粒子の大きさ、熱伝導率、不純物濃度、温度勾配との関係を数値解により求めた。計算結果によれば、不純物濃度によって、臨界凝固速度は著しく低下するが、凝固界面がplanarからdendriticに移行する凝固速度よりは明らかに大きい。それゆえこの条件下では粒子は樹枝内に捕捉されるはずであるが、この結果は、実験事実²³⁾に矛盾するものであると述べている。彼らの結果は、 V_c に及ぼす不純物濃度の重要性和、凝固界面が平滑でない場合の粒子の捕捉挙動に

ついで新しい研究の展開が必要なことを示唆する。

Stefanescuら^{10,24,25)}は、粒子に働く力として、重力 F_g (式(1)), 粘性力 F_d (式(4))および2・2・2で述べた F_l' の三つの力の定常状態における釣り合いから粒子速度を求めた。 F_l' に含まれる $\Delta\sigma$ の項にはUhlmannら¹⁾の仮定すなわち式(11)を用いた。臨界凝固速度はSasikumar⁹⁾らと同様、粒子速度の最大値に等しいとし、界面の形は熱伝導率の寄与のみを考慮に入れて、次式(15)を導いた¹⁰⁾。

$$V_c = \left[d_0 \Delta\sigma_0 / \left\{ 3\eta\alpha(n-1)R_p \right\} \right] \left\{ (n-1) / n \right\}^n \dots\dots (15)$$

しかし、その後の論文で彼ら²⁴⁾は臨界の粒子-界面間距離 d_c は、 n の増加とともに小さくなり、 $n=2$ で $d_c=d_0$ 、 $n \geq 3$ では、 d_c が d_0 より小さくなることを指摘し、新しいモデルを提案した。すなわち、臨界凝固速度においては、力の釣り合いの場合の粒子-界面間距離 d_F と系が熱平衡にある場合の粒子-界面間距離 d_T が等しくなるべきであるとし、力の釣り合いおよび熱平衡の場合における粒子-界面間距離と凝固速度の関係を計算により求め、両者の曲線が交叉する点すなわち $d_F=d_T(=d_c)$ での V_p を V_c とした。この結果によれば、 $n=2$ でも d_c は d_0 のおおよそ100倍以上になり、 V_c は式(15)で見積もられる値より著しく小さくなる。 $d_F=d_T$ が成立しない場合には、粒子は捕捉されることを述べ、 $\alpha > 1$ の系において実験で見出された現象すなわち粒子の捕捉時に形成される凝固界面での深い溝(trough)の生成機構を定性的に説明した。

HanとHunt^{26,27)}は、界面がdendriticのような平滑でない場合を初めて正面から取り上げ、しかも凝固界面近傍の液相の流れをも考慮に入れ、これまでの研究者とはかなり異なる視点からの理論的考察を行った。すなわち樹枝状界面に粒子が捕捉されるのは、例えば、樹間距離 L_d と樹枝先端部の半径 R_d が関係する長さの比と、粒子の界面に対する垂直、平行方向の速度、(それぞれ V_p 、 $V_{p,p}$)の比が次式(16)を満たす場合であるとする簡単なモデルを考えた。式(16)は粒子が樹間距離より小さい場合に適用できる。

$$R_d / (L_d - R_d) < F(V_s - V_{p,n}) / V_{p,p} \dots\dots\dots (16)$$

ここで、 F は粗な界面沿って液体が流れる場合の流れの複雑さに関係するパラメーターである。 V_p の計算には、粒子に働く力として、これまでの F_g 、 F_d ほかに、液相の流れがあるので、液相の流速勾配に基づくSaffman力 F_l を取り上げ、それらを組み合わせて計算した。また、粒子が一旦界面に付着しても、界面近傍の液相の流れによって粒子は界面を滑ったり、回転したりして捕捉されない可能性のあることを理論的に考察した。しかしその考察の詳細は不明であり、現時点で投稿中の彼らの論文が発表されないとわからない。

すでに2・2・1と2・2・2で述べたように、界面張力勾配に起因する粒子の速度は大きく、特に強力な界面活性成分である酸素、硫黄などが存在する溶鋼の凝固界面前面ではその速度は非常に大きくなると見積もられる。しかし、これまでにこの界面張力勾配の寄与を考慮に入れた研究は皆無であった。著者ら^{17,18)}は、実験結果をもとに、粒子の挙動を解析し、凝固界面が垂直上方に進む場合でも、例えば、 Q 、 $S=10$ mass ppmの溶鋼が $10\mu\text{m/s}$ で凝固するとき、 Al_2O_3 介在物の粒子径が $200\mu\text{m}$ 以下(Q の場合)、あるいは $1000\mu\text{m}$ 以下(S の場合)であれば、浮力に打ち勝って界面に付着しうことを示した¹⁸⁾。また水平凝固において、 F_g を無視した場合の臨界凝固速度は次式(17)で与えられることを示した¹⁷⁾。

$$V_c = (d_0 / 12\eta\alpha) \left\{ (\Delta\sigma_0 / R_p) - (16/3)(K/\alpha) \right\} \dots\dots\dots (17)$$

しかし、式(17)を用いての定量的計算は行っておらず、今後これまでに紹介した各種モデルとこの界面張力勾配に基づく力 F_l を組み合わせたより精密な定量的モデルの開発に興味を持たれる。

3・2 実験結果および理論との比較

水溶液、有機物系での実験は、水溶液あるいは液体有機物に粒子を懸濁させた試料を平行なガラス板で挟んで、厚さ数百 μm 程度の薄い液膜とし、それに適当な温度勾配と冷却条件を与えて凝固速度をコントロールし、顕微鏡などを用いて粒子の挙動を直接に観察する方法¹⁾が基本となっている。溶融合金系では、ブリッジマン法などによる一方向凝固の実験手法が用いられている。

(1) V_c と粒子半径 R_p 、温度勾配 G 、粘度 η 等との関係：まず、Uhlmannら¹⁾は室温での液体-粒子系を調べ、臨界凝固速度 V_c は、 $15\mu\text{m}$ 径以下の場合、粒子径に依存しないが、それ以上の粒子径では粒子径の増大とともに減少する結果を報告した。しかし、その後の研究においては、臨界凝固速度 V_c は粒子半径 R_p とともに減少する点で殆どの研究者の結果は一致することが報告されている。ただ、 V_c の R_p 依存性、例えば R_p^{-n} ($n > 0$)の n 値については結果が異なっている。すなわち $V_c \propto R_p^{-1}$ 、および V_c は G とともに直線的に増大(水溶液-ラテックス粒子系、Körberら²⁸⁾)、 $\propto R_p^{-0.87}$ (水-polyamide粒子系、Azouniら²⁹⁾)、 $\propto R_p^{-1.05} G^{0.1} \eta^{-1.05}$ (H_2O 、 D_2O -ラテックス粒子系、LippとKörber³⁰⁾)、 $\propto R_p^{-3/2}$ (水-タングステン粒子系、BollingとCisse²⁾)および粒子表面の粗さの効果についてもBollingとCisse²⁾の理論で実験結果の説明が可(水-タングステン、銅粒子系)²⁾、 $\propto R_p^{-4/3}$ (succinonitrile(SCN)、salol-ニッケル粒子系、Fedorov³¹⁾)、 $\propto R_p^{-n}$ 、 $n=0.3 \sim 1.5$ (biphenyl、naphthalene-acetal、ナイロン粒子系、OmenyiとNeumann³²⁾)。

(2) 界面の形：Zubkoら⁶⁾は、ブリッジマン方を用いた実験から、 $\alpha > 1$ の場合粒子は捕捉され、 $\alpha < 1$ の場合には押し

出されることを, 溶融Zn, Bi, SnとW, Ta, Mo, Fe, Ni, Cr粒子を組み合わせた系において確かめた。その後, YemmouとAzouni⁴⁾は $\alpha < 1$ の水-polyamide粒子系で界面は凸, $\alpha > 1$ の水-鋼球系では凹になることを実験により確かめた。Stefanescuら^{10,24)}も, $\alpha > 1$ のSCN-SiC粒子系で界面が凹になること, 更に V_c が大になる小粒子($R_p = 4\mu\text{m}$)では, 固相に取り込まれた粒子と界面の間に深くびれ(trough)が観察されることを見出した。また, $\alpha > 1$ のSCN-気泡系では界面が凸になることも実験により確かめた。

(3) その他: OmenyiとNeumann³³⁾は, V_c が非常に小さい系では, 捕捉と押し出しは, 粒子が液相に存在する場合と固相に存在する場合の界面自由エネルギーの差 $\Delta F\sigma = \sigma_{ps} - \sigma_{pl}$ により決まることをbiphenyl, naphthalene-ガラス, テフロン, ナイロン, ポリスチレン, acetal粒子系の実験で示した。すなわち $\Delta F\sigma < 0$ の場合には, 捕捉され, $\Delta F\sigma > 0$ の場合には押し出される。その後, SurappaとRohatgi³⁴⁾は, 上記系の粒子と液相の“heat diffusivity”³⁴⁾, λcp (c は比熱)の平方根の比が1より大きいか小さいかによっても, 捕捉と押し出しの分類ができることを示した。

SchvezovとWeinberg³⁵⁾は, 溶融Pb-鉄粒子($3\sim 30\mu\text{m}$ 径)において, 上方への垂直凝固および水平凝固(凝固速度は $1.5\sim 30\mu\text{m/s}$)のいずれにおいても, 鉄粒子が押し出されることはないが, 界面がcellularかdendriticになる溶融Pb-Sn合金(凝固速度, $17\mu\text{m/s}$)等では, セル間あるいは, デンドライト樹間に偏析すること, 特に2次のデンドライト樹間に濃化されることを報告した。

Stefanescuら³⁶⁾は, 溶融Al-Mg, Cu, Ni合金-黒鉛, SiC粒子系を用いて, 界面がdendritic, cellular, eutecticの凝固条件下(凝固速度は $8\sim 400\mu\text{m/s}$)での垂直, 水平方向の一方方向凝固実験を行った。得られた結果は, Stefanescuらの最初の理論的取り扱い²⁵⁾をもとにした式である程度説明できるとしている。しかし既に3・1で述べたように, 彼ら^{10,24)}はその後2回にわたって新しく理論を修正している。さらに式(15)にも含まれる $\Delta\sigma_0$ の定量的見積もりには, 前述のように大きな問題が含まれている。

Rohatgi³⁷⁾らは, Dural A-356合金-SiC粒子系の実験から, 従来の理論で予測される臨界凝固速度は彼らの実験結果より, 小さめに見積もられる傾向にあり, SiC粒子は押し出されたり, デンドライト樹間に偏析することを報告した。なお, 彼らの実験結果は, Stefanescuらの最初の理論式²⁵⁾を用いて説明できるとしているが, 上述のように, 少なくとも $\Delta\sigma_0$ の見積もりの問題およびStefanescuらの修正後の理論式²⁴⁾を用いての検討が必要と思われる。

大中ら²²⁾は, ファセット凝固のsalol-SiO₂粒子系では, 温度勾配, 溶質(アセトン)濃度の V_c への影響は少ないが, 非ファセット凝固のSCN-SiO₂粒子系では, 温度勾配の増大とともに V_c が増大し, 溶質濃度の増大とともに減少する結果を得, 温度勾配の影響は, Pötschkeら⁹⁾の理論で比較的

よく説明されると報告している。

4. おわりに

拙稿からもおわかり頂けると思うが, この分野の中心課題は, 臨界凝固速度 V_c を系の物質およびプロセスに関わる因子の関数としていかに的確に表すかということになるであろう。

紹介してきたこれまでの研究では, 液相本体に流れがなく, 凝固界面が粒子規模以上の大きさでは平面とみなせる系における定常状態での取り扱いが主に行われてきた。そしてそれなりに一定の成果も得られてはいる。ただ, 実際の鉄鋼精錬においては, 連铸モールド内での溶鋼の流れ, あるいはインゴットの凝固における凝固収縮流れのように流れの問題があり, また, 凝固界面は殆どの場合平面とはみなせない。このような液相の流れと非平面すなわちcellular, dendritic界面を対象とする理論的系統的な研究は緒についたばかりである。さらに, V_c の中に時間の項を含む非定常状態の取り扱いが重要であるのかどうかの検討も必要になるかもしれない。

なお, このほかにも, 考慮に入れなければならぬ重要な因子がまだ見逃されている可能性もある。特に溶鋼を含む系は, 高い界面張力を持ち, 酸素, 硫黄のような非常に強い界面活性成分が存在するので, 凝固界面前面に形成されるこのような界面活性成分の濃度境界層は界面張力勾配に基づく大きな力を粒子に与えるはずである。我田引水めくがこの因子を考慮に入れたモデルの開発, 実験による検証は一つの試みとして注目されてよいように思われる。

未知の事柄の多いこの分野に対して, 浅学をかえりみることなく主観的独断的記述の多いレビューを作成してしまったが, これらの点については, 読者の判断と今後の研究の進展に審判を仰がねばならないであろう。

文 献

- 1) D.R.Uhlmann, B.Chalmers and K.A.Jackson: J.Appl.Phys., **35** (1964), 2986.
- 2) G.F.Bolling and J.Cisse: J. Crystal Growth, **10** (1971), 56.
- 3) A.A.Chernov, D.E.Temkin and A.M.Mel'nikova: Sov.Phys. Crystallogr., **21** (1976), 369.
- 4) M.Yemmou, M.A.Azouni and P.Casses: J. Crystal Growth, **128** (1993), 1130.
- 5) A.A.Chernov and A.M.Mel'nikova: Sov. Phys. Crystallogr., **10** (1966), 672.
- 6) A.M.Zubko, V.G.Lobanov and V.V.Nikonova: Sov. Phys. Crystallogr., **18** (1973), 239.
- 7) A.A.Chernov, D.E.Temkin and A.M.Mel'nikova: Sov. Phys. Crystallogr., **22** (1977), 656.
- 8) R.Sasikumar, T.R.Ramamohan and B.C.Pai: Acta Metall., **37** (1989), 2085.
- 9) J.Pötschke and V.Rogge: J. Crystal Growth, **94** (1989), 726.
- 10) D.Shangguan, S.Ahuja and D.M.Stefanescu: Met. Trans. A, **23A** (1992), 669.
- 11) D.E.Temkin, A.A.Chernov and A.Mel'nikova: Sov. Phys. Crystallogr., **22** (1977), 13.

- 12) R.Sasikumar and T.R.Ramamohan : Acta Metall. Mater. **39** (1991), 517.
- 13) H.Brenner : Chemical Eng. Science, **16** (1961), 242.
- 14) P.G.Saffman : J. Fluid Mech., **22** (1965), 385.
- 15) C.Tanford : Physical Chemistry of Macromolecules, Wiley, New York, (1961), 254.
- 16) T.A.Engl, H.Sandberg, A.Hultkvist and L.G.Norberg : Scand. J. Metall., **1** (1972), 103.
- 17) 向井楠宏, 林 煒 : 鉄と鋼, **80** (1994), 527.
- 18) 向井楠宏, 林 煒 : 鉄と鋼, **80** (1994), 533.
- 19) V.G.Levich : Int.Chem.Eng., **2** (1962), 78.
- 20) J.Szekely : Fluid Flow Phenomena in Metals Processing, Academic Press, New York, (1979), 305.
- 21) H.C.Hamaker : Pysica, **4** (1937), 1058.
- 22) 大中逸雄 : 学振製鋼第19委資料, 19委-11545, 凝固プロセス-35, (1995年1月)
- 23) M.C.Flemmings : Solidification Processing, McGraw-Hill, New York, (1974), 192.
- 24) D.M.Stefanescu, R.V.Phalnikar, H.Pang, S.Ahuja and B.K.Dhindaw : ISIJ International, **35** (1995), 700.
- 25) D.M.Stefanescu, B.K.Dhindaw, A.A.S.Kacar and A.Moitra : Met. Trans. A, **19A** (1988), 2847.
- 26) Q.Han and J.D.Hunt : J. Crystal Growth, **140** (1994), 406.
- 27) Q.Han and J.D.Hunt : ISIJ International, **35** (1995), 693.
- 28) Ch.Körber, G.Rau, M.D.Cosman and E.G.Crvalho : J. Crystal Growth, **72** (1985), 649.
- 29) M.A.Azouni, W.Kalita and M.Yemmou : J. Crystal Growth, **99** (1990), 201.
- 30) G.Lipp and C.Körber : J. Crystal Growth, **130** (1993), 475.
- 31) O.P.Fedorov : J. Cryst. Growth, **102** (1990), 857.
- 32) S.N.Omenyi and A.W.Neumann : J. Appl. Phys., **47** (1976), 3956.
- 33) S.N.Omenyi and A.W.Neumann : J. Appl. Phys., **52** (1981), 789.
- 34) M.K.Surappa and P.K.Rohatgi : J. Mater. Sci., **16** (1981), 562.
- 35) C.E.Schvezov and F.Weinberg : Met. Trans. B, **16B** (1985), 367.
- 36) D.M.Stefanescu, A.Moitra, A.S.Kacar and B.K.Dhindaw : Met. Trans. A, **21A** (1990), 231.
- 37) P.K.Rohatgi, K.Pasciak, C.S.Narendranath, S.Ray and A.Sachdev : J. Mater. Sci., **29** (1994), 5357.