

溶融亜鉛中の鉄の拡散と鋼材の溶解速度*

(溶融金属による鋼の浸食に関する研究—II)

衰 輪 晋**・小 坂 岑 雄***

Diffusion of Iron and the Rate of Solution of Steel in Liquid Zinc.

(Studies on corrosion of steel by liquid metals—II)

Susumu MINOWA and Mineo KOSAKA

Synopsis:

The rates of solution of a still-standing and a rotated steel bar in liquid zinc were measured in the range from 550°C to 600°C. In addition, diffusion coefficients of iron were estimated from this study because no experimental values of diffusion coefficients are available in the existing literatures.

The results obtained are as follows:

(1) Arrhenius relation is satisfied in the relation between the rate of solution and temperature. The activation energy for solution, E_V , is given by $E_V = E_D + E_S + E_\eta/2$ where E_D and E_η are the activation energy for diffusion and the viscosity of liquid metal and E_S is the heat of solution.

(2) The relation between the rate of solution, V , and the speed of rotation of steel bar, U , is given by $V = kU^{0.64}$, where k is constant.

(3) On the basis of boundary layer theory, it was found that the dissolution of steel in molten zinc was a liquid diffusion-controlled process.

(Received 22 Jan. 1964)

I. 緒 言

溶融亜鉛メッキをはじめとして、工業においては、亜鉛は多くの場合、鉄鋼容器を用いて溶解されている。このため鉄鋼材料の溶融亜鉛中への溶解速度、もしくは鉄の溶融亜鉛中での拡散速度は重要な問題であるにもかかわらず定量的な検討はこれまでほとんどなされていない。筆者らはさきに溶融アルミニウムによる鉄鋼材料の溶解速度を測定し、溶融アルミニウム中での鉄の拡散速度と溶解速度の間に定量的な関係をみとめて報告²⁾した。しかるに溶融亜鉛中での鉄の拡散係数に関しては、これまでに測定された例が乏しく、前報における溶融アルミニウムの場合と同様に考えて、鉄鋼材料の溶解速度を推測することは、本報の場合にはできなかつた。ところで、鉄と溶融亜鉛との合金化反応についてはすでに古くから研究されており、現在まで、溶融亜鉛中での鉄の拡散係数が測定されていないのは、そこになんらかの実験的困難が伴うためと考えられる。筆者らはまず通常の拡散測定方法で実験を行ない、その問題点をあきらかにすると同時に、鉄鋼材料の溶解速度の測定を行なつてその結果を検討することによつて溶解速度の律速段階を知り、あわせて拡散係数の概略の値を推算しようと試みた。以下その結果を報告する。

II. 供 試 材 料

Table 1 および Table 2 に供試鉄鋼材料と亜鉛地金の化学組成を示す。

溶解速度の測定に供した鉄鋼材料はすべて直径 4.0 mm, 長さ 25cm の丸棒であり、エメリー紙による研摩、酸洗の後トリクレンで脱脂を行なつてから実験に供した。亜鉛は市販の電解亜鉛地金から切り出して用いた。

Table 1. Chemical composition of steel.
(wt. %)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
0.21	0.13	1.06	0.18	0.008	—	—

Table 2. Chemical composition of zinc
(wt. %)

Zn	Cd	Fe	Sn	Cu	Pb	Mg
99.997	0.001	0.0003	0.0001	0.0004	0.001	—

* 昭和38年11月本会北海道支部講演会にて発表
昭和39年1月22日受付

** 名古屋工業技術試験所, 工博

*** 名古屋工業技術試験所

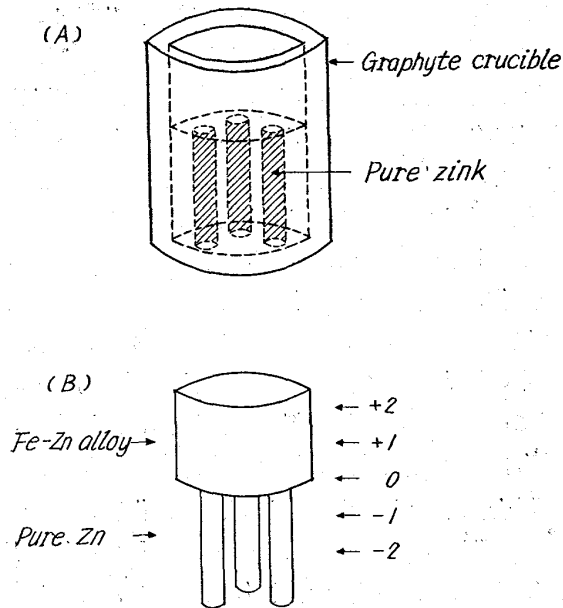


Fig. 1. Section of graphite crucible.

が、拡散係数測定を目的とした実験では、Fe 成分源として電解鉄を使用した。

III. 予 備 実 験

1. 実験方法

拡散係数の測定を目的として製作したルツボをFig. 1 (A)に示す。このルツボは市販黒鉛電極を加工したもので内部の円筒と外側のルツボははめ合わせることができるようになっている。円筒の寸法は直径 35mm, 高さ 25mm であつて、貫通した3個の空孔(直径 9.0mm)をもつものである。この実験では炉内温度分布がなるべく均一であることが要求され、加えて炉内で多少の操作を行なう必要があるため、加熱炉として大型のエレマ炉を用いた。温度の制御はA.C. 熱電対, 千野式制御器によつて所定温度で±2°C に制御した。実験操作はつぎのようである。

まず円筒をあらかじめ MgO ルツボで溶解した99.99%溶融亜鉛に浸漬し, その空孔に純亜鉛を充たしたまま冷却する。さらにこの円筒の両端面をエメリー紙で研磨, 脱脂を行なつてから外側のルツボにはめこんだ。次に ZnCl₂, LiCl を主成分とするフラックスを約 5mm の厚さとなるようにいれて, さきに昇温してあるエレマ炉内へ入れる。このまま 2 hr 保持し, 所定の温度で十分温度平衡に達してから, 同一炉内に保持してある Fe 濃度既知亜鉛溶湯をできうる限り静かに注ぎ入れる。この溶融 Fe-Zn 合金の厚さは約 20mm とした。このときを基準として 4 hr 炉内で所定温度に保持した後, ルツボをとり出し炉外で急冷した。冷却後ルツボを壊せば

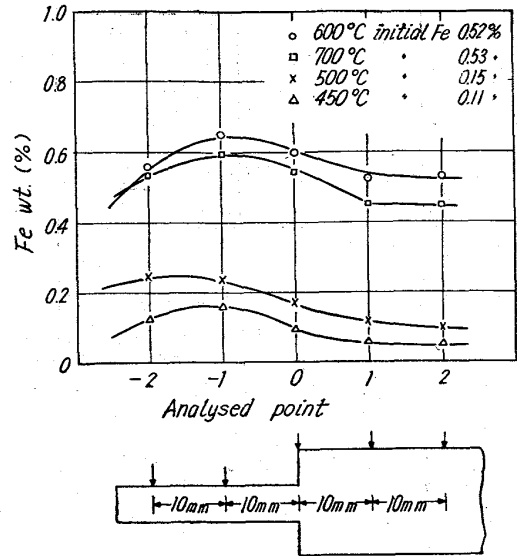


Fig. 2. Results of diffusivity of iron in liquid zinc.

Fig. 1 (B)のように凝固した亜鉛試料をうる。これを旋盤加工により Fig. 1 (B) に示した各部分から分析用の薄片を削り出して, 化学分析に供した。Fe 成分の定量は硫酸溶液とした後, シフェニルアミンを指示薬としてバナジウムアンモン標準溶液で滴定する方法によつた。

2. 結果と考察

分析結果の一例を Fig. 2 に示す。Fig. 2 の横軸につけた正負の符号は Fig. 2 からわかるように純亜鉛と Fe-Zn 合金の接触面を距離 0mm としたため、+符号はルツボの上方を、-符号はルツボの下方を意味する。

さてここに用いられた方法は、いわゆる無限半空間法の応用と考えられ、拡散係数 D が濃度に依存しないならば、Fick の第2式

$$\frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \dots\dots\dots (1)$$

に境界条件を与えた次式⁴⁾によつて、拡散係数を求めることができるはずである。

$$C = \frac{C_0}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} \dots\dots\dots (2)$$

t : 時間 (sec)

C_0 : $t=0$ における Fe 濃度差

C : 界面より x cm における Fe 濃度

erf : gauss の誤差積分

しかるに、Fig. 2 に示すように、本実験における結果は多くの場合、分析試料の下方すなわち純亜鉛をつめた部分での Fe 濃度は、あとから注加した部分での初濃度よりも高くなつてゐる(すなわち(2)式においては $C > C_0$ である)ので、簡単に(2)式を用いて拡散係数 D を計算することは不可能である。

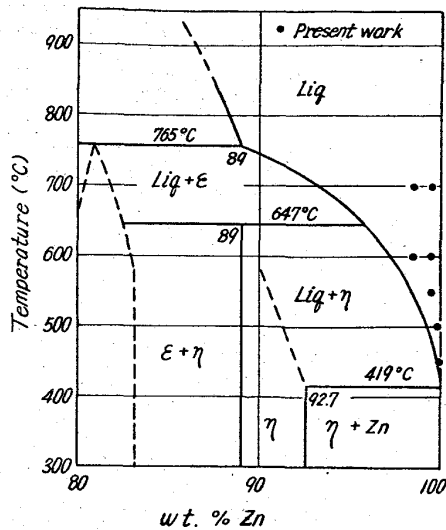


Fig. 3. Equilibrium diagram, Fe-Zn system. (M. HANSEN)

この結果を考察するに、Fe を含む溶融亜鉛の注加を行なった際、界面に多少の乱れが生ずることは避けえないとしても、上述のように Fe 濃度が下部ほど高くなる現象を説明することはできない。さらに Fe-Zn 二元系状態図⁵⁾によれば、本実験で用いた程度の Fe 濃度は溶融亜鉛中で十分溶解限度内にあると考えられるから溶液中で固相の生成とその沈降による Fe 成分の移動は考えがたい。参考のため、M. HANSEN⁶⁾による状態図の一部と著者らが実験を行なった点を Fig. 3 に示した。Fig. 3 から知られるように本実験における測定点は、十分溶解限度内にあると考えられるが、程度の差はあつても、いずれも Fig. 2 に示したごとく、試料の下部で Fe 濃度が高くなつてゐる。結局、本実験の結果は拡散とは異なつた、たとえば重力の関与するごとき機構を考えねば、ここにみられる Fe 成分の沈降を説明することができず、さらにいえばこの現象のために通常の方法では拡散係数の測定は困難であると考えられる。この現象がいかなる理由にもとづくかは現在、理論的にはあきらかではないが、今日まで溶融亜鉛中での Fe の拡散係数が、それが非常に有用な数値であるにもかかわらず、測定された例にとほしいのは上述のような実験的困難がその理由であろうと考えられる。

IV. 溶解速度の測定

1. 実験装置

実験装置は既報の場合とほとんど同様であるが、供試鉄鋼棒を回転装置へ連結して回転できるようにした。使用した MgO ルツボは外径 65mm、内径 53mm、高さ 100mm であり、一回あたりの亜鉛溶解量は 800±20g

である。アルゴンの吹込みは溶融亜鉛の酸化防止を目的としたものでピロガロールで脱酸素し、300cm³/min で溶湯面へ吹きつけた。加熱炉としては A.C. 熱電対、千野式温度調節器で所定の温度で±2°C に制御した。回転装置は分析用攪拌装置を利用した。これは電圧調節によつて回転速度を加減できるものである。

2. 実験操作

実験操作はつぎのように行なつた。まず加熱炉の等温部に亜鉛をいれたルツボをセットし、アルゴンを通じながら所定の温度まで加熱して均一に溶解せしめる。温度が平衡に達してから鉄鋼材料を亜鉛溶湯に浸漬する。通常の場合、浸漬前に予熱操作が必要と考えられるが、本実験の場合、予熱中に生ずるわずかの酸化物が溶融亜鉛のぬれに影響すると考えられるので、試料の直径を比較的小さいものにえらび、予熱操作を省略した。所定の時間経過の後、鉄鋼材料を引きあげて放冷し、次に 4N-NaOH 熱溶液につけて試料表面に付着した亜鉛をできるだけ溶解除去した。この操作により鉄鋼表面の亜鉛はほぼ完全に除去することができる。さらにこの試料を水洗、乾燥してから、化学天秤を用いて重量の減少量を求めた。本実験において溶解重量は最大でも 1.02g であり、溶解亜鉛量に対して 0.15% 以下であつた。以上のごとく操作して 550~650°C の亜鉛溶湯に対する鉄鋼材料の溶解速度を試料を静止し、たまた測定し、一方温度を 600°C に一定とし試料を 0~160 R.P.M で回転して測定を行なつた。

3. 実験結果の整理

著者らは既報において、重量減少を測定して試料の溶解速度 V [cm/sec] を計算する方法を述べた。本実験の結果もそれと同様の方法で整理した。すなわち試料の溶解速度を

$$-\frac{dr}{dt} = V \dots\dots\dots (3)$$

r : 試料半径, t : 浸漬時間

とすれば円柱試料では

$$\left\{ \frac{G_0 - \Delta G}{G_0} \right\}^{1/2} = 1 - \frac{V}{r_0} \cdot t \dots\dots\dots (4)$$

G_0 : 試料浸漬部の重量

r_0 : 試料の最初の半径

ΔG : 減少重量, t : 浸漬時間

ゆえに

$$\frac{r_0 \Delta G}{2G_0 t} = V - \frac{V^2 t}{2r_0} = Y \dots\dots\dots (5)$$

(5)式によつて Y の値を計算し、浸漬時間に対してプロットすれば、 V が一定値をとるならば、直線関係がえ

られるはずである。ここで $t \rightarrow 0$ とすれば $Y \rightarrow V$ となり V の値を重量測定から求めることができる。

4. 実験結果

鉄鋼材料を静止して行なつた実験の、重量減少測定の結果を Fig. 4 に示す。(5)式によつて Y 値を計算し浸漬時間 t に対してプロットすれば Fig. 5 がえられる。Fig. 5 からあきらかなように Y 値と時間 t はかなりよい直線関係を示しており、最初に(3)式のごとく溶解速度を定めたことは誤りでないことが知られる。Fig. 5 において、 $t = 0$ まで外挿すれば V の値がえられる。以上のごとくして求めた溶解速度 V の数値を Table 3 および

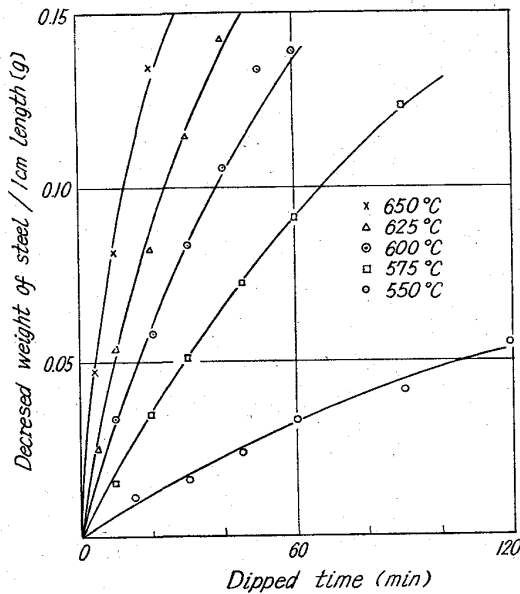


Fig. 4. Relation between decreased weight of steel and dipped time.

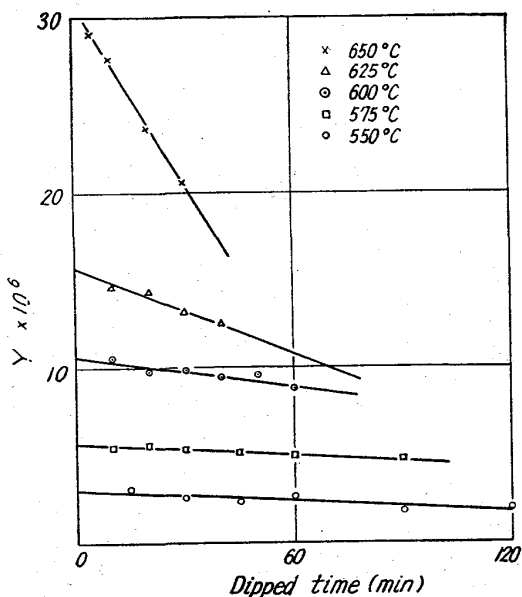


Fig. 5. Relation between Y value and dipped time.

Table 3. Rates of solution of unstirred steel sample in molten Zn.

Temp. °C	550	575	600	625	650	
Rates of soln.	2.9 ₈	5.9 ₈	10.6	16.1	30.5	× 10 ⁻⁶ cm/sec

Table 4. Rates of solution of stirred steel sample in molten Zn.

R.P.M.	31	44	70	96	135	165	
Rates of soln.	2.6 ₆	2.9 ₂ *	4.7 ₈	5.0 ₁	6.0 ₃ *	6.3 ₃ *	× 10 ⁻⁵ cm/sec

Temp. = 600°C

Table 4 にまとめた。ただし * を付した数値は、実験数が少ないため、(4) 式を変形した次式から計算を行ない、その平均をとつたものである。

$$V = \left[1 - \left\{ \frac{G_0 - 4G}{G_0} \right\}^{1/2} \right] \frac{r_0}{t} \dots\dots\dots (4)'$$

V. 考 察

1. 溶解速度について

i) 測定方法について

E. SCHEIL³⁾らおよび H. GRUBISCH⁷⁾ は溶融亜鉛の底部に横たえた純鉄試料の溶解を 450°~550°C の温度範囲で観察している。550°C における彼らの結果を本実験の次元 [cm/sec] に換算すると 0.6~0.7×10⁻⁶[cm/sec] となる。本実験の値は上記の数値とくらべ、約1けた大となつている。ここに生じた差異は供試材料の違いによることは勿論であるが、測定の方法によることも無視できないと考えられる。すなわち、鉄鋼材料の溶解によつて生ずる物質はさきに 3. 2 で述べたように、亜鉛浴湯の下部へ沈降する。このため E. SCHEIL³⁾, H. GRUBISCH⁷⁾らの実験のごとく、浴湯の底部に試料を横たえた場合には、鉄鋼材料の表面は Fe-Zn 合金層の生成はもち論であるが、Fe 濃度の高い溶融亜鉛でおおわれて、それを通して Fe 成分の移動が行なわれる。これに対して、試料を懸垂させた本実験の場合は、溶解によつて生じた Fe 濃度の高い浴湯は自由に沈降するため、つねに新しい溶融亜鉛が試料の表面に接触することとなる。また沈降に伴ない、溶融亜鉛によわい対流が生ずることも考えられ、これらをあわせて上述の差異を生じたものと考えられる。一方、このように考えるならば、溶融亜鉛中の Fe 濃度は上部ほど小となり、後に考察するように、液相拡散律速であるとするならば、鉄鋼試料の

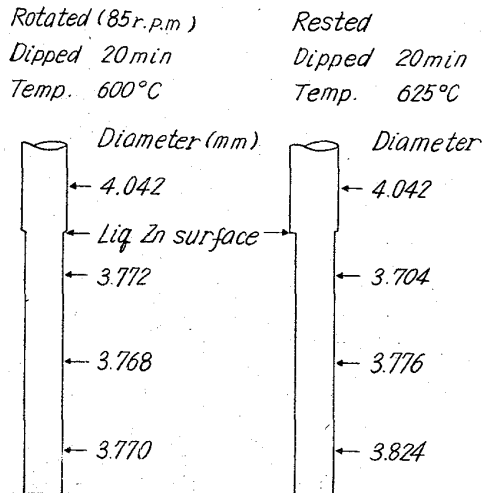


Fig. 6. The models of different dissolutions of still-standing and rotated steel bars.

上部と下部では溶解速度が異なつて来るであろうことが予想される。Fig. 6 は本実験の溶解試料の直径をマイクロメーターを用いて測定した一例であるが、静止のまま浸漬した試料ではあきらかに、試料の上方がより大きく溶解していることが知られ、このことは上述の考察と一致する。回転を与えた試料では上下の溶解量の差は比較的小さくなつてゐるが、これは試料を回転することにより、亜鉛溶湯に攪拌を生じて、溶湯の上下で Fe 濃度の差を小さらした結果であろうと考えられる。

Table 3 の結果は、このように多少不均一な溶解速度の平均値として求められた数値であるが、実際の工業における作業を考えるならば、本実験の方法が E. SCHEIL⁹⁾ H. GRUBISCH¹⁰⁾ らの方法よりも有用な数値を与えるものといふ。

ii) 回転速度との関係について

E. SCHEIL⁹⁾ によれば、鉄は熔融亜鉛によつて、二通りの侵され方をするといわれている。すなわち、第一の機構はまず、鉄の表面に数々の化合物層が互に平行に形成され、これらの層を通して、Fe 原子が亜鉛側へ拡散して行き、ここで反応をおこすというものであり、第二の機構はまず、鉄の表面に FeZn₇ の網状構造 (Network) が形成され、ついで熔融亜鉛がこの網目の空間を充填しながら鉄側へ侵入して行き、鉄表面に達して反応するというもので 490°~520°C の温度範囲では第二の機構によつて侵食速度が急増するといつてゐる。この結果によれば、本実験の温度範囲では、鉄鋼材料の溶解は第一の機構によることになるが、本実験における試料を亜鉛を除去しないで切断、研磨を行なつてから鏡下に観察を行なつた結果では、いわゆる網状構造をみとめる

ことができなかつた。よつて、本実験における溶解の機構も上述の第一の機構によるものと考えることができ

ところで、上述の第一の機構による Fe 原子の拡散過程のうちで A. 化合物層 (固相) 中での拡散. B. 熔融亜鉛 (液相) 中での拡散のいずれか律速段階であるかを知るためのもつとも簡単な方法は液相を攪拌することであろう。すなわち、律速段階が A. であるとすれば攪拌は溶解速度にあまり大きく影響しないに対して、B. であるときは、その効果が非常に大であろうと考えられる。一般に液相での拡散が律速段階である固体の溶解速度は単位面積について次式⁹⁾ で表わすことができる。

$$V = D \frac{n_s - n}{\delta \cdot \rho} \dots \dots \dots (6)$$

- V : 溶解速度 [cm/sec]
- n : 溶液主部での濃度 [g/cm³]
- D : 拡散係数 [cm²/sec]
- ρ : 試料密度 [g/cm³]
- n_s : 飽和濃度 [g/cm³]
- δ : 拡散境界膜厚さ [cm]

ここに拡散境界膜厚さ δ は熱伝達における場合と同様に考えて、一般に次式⁹⁾ のようにあらわされる。

$$\delta = f(d, Re, Sc) \dots \dots \dots (7)$$

- d : 試料直径 Re : レイノズル数 (xU/ν)
- Sc : シュミット数 (ν/D)

ここに x は試料の代表長、ν は液体の動粘度、U は試料と液体の相対的な速度である。(7)式からわかるように δ は液相の攪拌速度もしくは固体と液体の相対速度の関数である。たとえば EISENBERG¹⁰⁾ らによる安息香酸 (回転円柱試料) の水中への溶解速度の測定結果は Re = 10³~10⁵ の範囲で

$$J = 0.079(D/d)(Re)^{0.7}(Sc)^{0.356}(n_s - n) \dots \dots (8)$$

のごとく表わされる。(8)式によれば試料の溶解速度は試料と溶媒の相対速度 U の 0.7 乗に比例することがわかる。液相を攪拌する場合には一般に

$$(\text{溶解速度}) \approx (\text{攪拌速度})^S$$

が成立するといわれており、S の値として 4/5 (Nernst), 2/3 (Brunner) など¹¹⁾ が知られている。本実験においては Table 4 に試料回転速度と溶解速度との関係がえられているので、近似的に

$$U = 2\pi r \cdot n \dots \dots \dots (9)$$

- r : 試料半径 (cm)
- n : 毎分回転数 (r.p.m)

として、U を求めることができ、さらに上述のことから溶解速度 V との関係簡単に

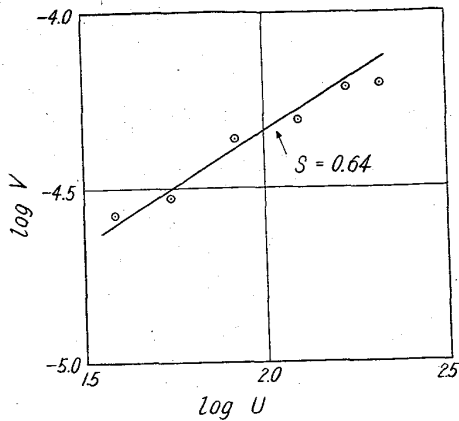


Fig. 7. Relation between speed of rotation U (rpm) and rate of solution V (cm/sec)

$$V = K \cdot U^S \quad K: \text{定数}$$

$$\therefore \log V = \log K + S \log U \quad (10)$$

と考えることができる。Table 4の結果を(10)式にしたがって計算すると Fig. 7 がえられる。Fig. 7から知られるように U の小さい範囲ではかなりよい直線的相関がえられており、直線の勾配から $S = 0.64$ が求められる。この値はさきに述べた指数 S の数値によく近似している。このことから本実験において、鉄鋼材料の溶解の律速段階は Fe 原子の合金層(固相)中での拡散ではなく、溶融亜鉛(液相)中での拡散であろうと推測される。

iii) 温度との関係について

溶解過程における律速段階を検討するさらにもう一つの方法は温度との関係を解析することである。一般に多くの固体物質の液体中への溶解速度について Arrhenius の温度関係が成立することはよく知られている。

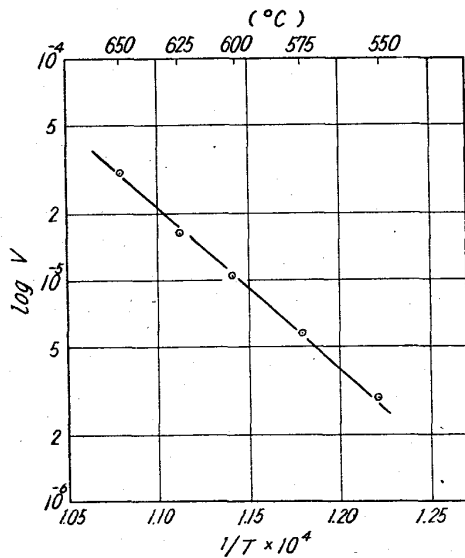


Fig. 8. Relation between rate of solution and temperature of bath.

$$V = A \cdot e^{E_V/RT}$$

$$\therefore \log V = \log A + E_V/RT \quad (11)$$

A : 定数 R : 気体定数

E_V : 溶解速度の活性化エネルギー

(11)式により Table 3 の値をプロットすると Fig. 8 がえられ、本実験の結果もかなりよく (11) 式を支持することがわかる。常法により活性化エネルギー E_V を計算すると、約 33.3 [Kcal/mol] をうる。

ところで、著者らは既報において、鉄鋼材料の溶融アルミニウムに対する溶解速度を解析し、液相拡散が律速段階である場合、溶解の活性化エネルギー E_V は、近似的に次式²⁾によつて表はされることを示した。

$$E_V = E_D + E_S + 1/2 E_\eta \quad (12)$$

E_D : 拡散活性化エネルギー

E_S : 部分モル溶解熱

E_η : 粘性活性化エネルギー

いま、本実験においても (12) 式が成立するものとし既存の文献から

$$E_S = 22.5 \text{ [Kcal/mol]} \text{ (状態図より計算)}^{5)}$$

$$E_\eta = 2.9 \text{ [Kcal/mol]} \text{ (粘度測定値より計算)}^{12)}$$

をえて、(12)式に代入すると

$$(33.3) = E_D + (22.5) + 1/2(2.9)$$

$$\therefore E_D = 9.3 \text{ [Kcal/mol]} \quad (13)$$

がえられる。さきに述べたように溶融亜鉛中での Fe の拡散については、現在までに測定値がえられていないが、多くの溶融金属中における拡散活性化エネルギーが $5 \sim 10$ [Kcal/mol] の程度であることからして、(13)式の結果もほぼ妥当な値といえることができる。よつて、以上述べたごとく温度との関係からも、本実験の範囲では、鉄鋼材料の溶解は液相での拡散が律速段階となつて進行しているものと考えられる。

2. 拡散係数の試算

以上の考察によつて液相中での拡散が律速段階であるとすれば、既報の結果から(6)式がかなりよく成立するので(6)式を変形して

$$D = \frac{V \cdot \delta \cdot \rho}{(n_s - n)} \quad (14)$$

とすれば、近似的にはあるが拡散係数 D の計算が可能となる。(14)式にしたがい、Table 3の数値を用いて行なつた試算の結果を Table 6 にまとめた。ただし、ここに用いた n_s の数値は状態図からよみとつたものであり、したがつて求められた D の数値も全く近似的なものである。計算に用いた n_s , ρ , δ などの数値を Table 5 にあわせて示す。なお溶融亜鉛の密度 ρ' を n_s の次元換算のために使用した。

Table 5. Calculation of diffusion coeff. D by eq. (14)'

Temp. °C	550	575	600	625	650	Reference
n_s in wt. %	1.7 ₅ 0.5 ₈	2.3 ₅ 0.9 ₈	2.9 ₅ 1.7 ₁	3.6 ₈ 2.5 ₅	4.5 ₅ 3.8 ₆	6) 5)
ρ'	6.8 ₆	6.8 ₄	6.8 ₁	6.7 ₇	6.7 ₅	12)
Other terms	$n=0, \delta^{14)}=5.0 \times 10^{-2} \text{cm}, \rho=7.80 \text{g/cm}^3$					

n_s : saturated concentration

ρ' : density of lig. Zn

n : bulk concentration

δ : thickness of diffusion layer

ρ : density of steel sample

$$D = \frac{V \cdot \delta \cdot \rho}{(n_s - n) \rho'} \quad (14)'$$

Table 6. Calculated diffusion coeff. D [cm²/sec]

Temp. °C	550	575	600	625	650	Reference
Diffusion coeff $D \times 10^5$	0.9 ₅ 2.9 ₄	1.4 ₈ 3.4 ₄	2.0 ₅ 3.5 ₀	2.5 ₅ 3.8 ₂	3.6 ₄ 4.5 ₆	6) 5)

Table 6 からあきらかなように、とりあげた状態図によつてかなりの差異はあるが、比較的良好に近似した数値がえられており、熔融金属中での拡散係数が多くの場合¹³⁾、 $10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ のけたにあることからして、ほぼ妥当な値と考えることができる。

一方、拡散係数と温度が Arrhenius の式にしたがうことは、すでによく知られているので、Table 6 の数値を Arrhenius プロットした結果を Fig. 9 に示す。Fig. 9 では Table 6 における二通りの計算値はあきらかに異なつた傾向を示している。常法により拡散活性化エネルギー E_D を計算するとつぎのようである。

$$E_D = 14.1 \text{ [Kcal/mol]} \quad (\text{Ref. 6})$$

$$E_D = 6.9 \text{ [Kcal/mol]} \quad (\text{Ref. 5})$$

ここで平均をとれば 10.5 [Kcal/mol] となる。著者らはさきに $5.1.3$ において拡散活性化エネルギーを約 9.8 [Kcal/mol] と予測したがこの値は本実験結果からの計算値とかなりよく近似している。しかし、上述のように拡散活性化エネルギーがあきらかに異なつて算出される理由は、大部分、とりあげた状態図の液相線の位置が相違することによると考えられる。なお、温度の上昇とともに熔融亜鉛の粘度が低下するので、このために拡散境界膜厚さ $\delta^{14)}$ が変化することが当然考えられるが、本報ではその検討を省略した。ことわるまでもなく、ここにえ

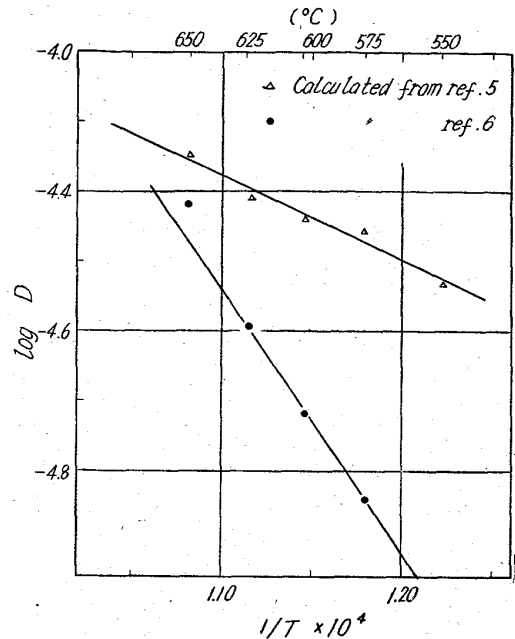


Fig. 9. Relation between estimated diffusion constant and temperature of bath.

られた拡散係数の数値は溶解速度の測定からえた推算値であるので、これ以上の定量的考察は行なわないが、さきに述べたような実験的な困難から拡散係数の測定が成功していない現在では、近似値としては、十分利用が可能であると考えられる。なお、著者らは本報に引きつづいて、鉄鋼材料の熔融 Al, Zn に対する溶解速度を比較的高い攪拌条件のもとで測定し、その解析に上記の計算値を援用して、かなり満足すべき結果をえている。一方、拡散係数の測定は重要な基礎的課題であるので、さきに III-2. で述べた Fe 成分の沈降に関する理論的な解明への努力と同時に、実験を継続しているので、これらの結果をまつて、さらに詳細な検討を行ないたいと考えている。

VI. 結 言

1. 予備実験において熔融亜鉛中の鉄の拡散係数測定を試み、その問題点をあきらかにした。
2. 鉄鋼材料の熔融亜鉛中への溶解速度を $550^\circ \sim 650^\circ \text{C}$ で、イ) 試料を静止して、ロ) 試料を回転して測定した。
3. 測定結果を検討して、溶解の律速段階が液相における拡散にあることをたしかめた。
4. 静止試料の溶解速度測定結果から拡散係数を推算してほぼ妥当な値をえた。

最後に実験に協力された名古屋工業技術試験所、第二部、加藤、水田両技官に深く感謝いたします。

文 献

- 1) K. RUTTEWIT: Metall., 14 (1960), p. 769
- 2) 佐野, 袁輪, 小坂: “学振19委資料” 7263 (1962)
- 3) E. SCHEIL, W. PÜNGEL, R. STENKOFF: Arch. Eisenhüttenw., 9 (1935), p. 303
E. SCHEIL: Z. Metallk., 27 (1935), p. 76
E. SCHEIL, H. WURST: Z. Metallk., 29 (1937), p. 224
- 4) 河合益夫: “金属理化学” 上, 山海堂, 東京 (昭21), p. 104
- 5) C. J. SMITHELLS: “Metal Reference book” London (1949), p. 322
- 6) M. HANSEN: “Der Aufbau der Zweistoff-Legierungen” Berlin (1936), p. 761
- 7) H. GRUBISCH: Berg-u. Hüttenm, j.b., 84 (1936), p. 47
- 8) 広田鋼藏: “反応速度” 共立出版, 東京 (1957), p. 148
- 9) H. SCHLICHTING: “Boundary Layer theory” perg-press N.Y., (1955), p. 75
- 10) M. EISENBERG, C. TOBIAS, C. WILKE: Chem. Eng. Prog. Sump. Series, 51 (1955), p. 1
- 11) 広田鋼藏: 前出, p. 150
- 12) A.E.C: “Liquid Metal Handbook” N.Y., (1952), p. 42
- 13) C. J. SMITHELLS: 前出, p. 409
- 14) 渡辺元雄: “金属精錬総論” 丸善, 東京 (1960), p. 132

数種の低合金鋼の連続冷却変態特性*

邦 武 立 郎**・岡 田 隆 保***

Continuous Cooling Transformation Characteristics
of Some Low Alloy Steels.

Dr. Tatsuro KUNITAKE and Takayasu OKADA

Synopsis:

Continuous cooling transformation characteristics have been determined for four grades of steels which are being used as rotor shaft materials. Data on continuous cooling transformation characteristics of these low alloy steels were collected from literatures and were summarized together with the present result.

Critical cooling rates for the formation of pearlite and bainite were obtained respectively for twenty kinds of low alloy steels including four steels in the present paper, and steels were classified according to the critical cooling rate in consideration of actual cooling rates for larger mass. These steels have a so-called bainitic hardenability. Remarkably larger differences in critical cooling rate among steels were observed in the formation of pearlite rather than in the formation of bainite. The prediction of the critical cooling rate for the pearlite formation from the ideal critical diameter calculated by the conventional empirical formula was difficult for these steels with relatively large alloy contents. The effect of Ni on the critical cooling rate for the pearlite formation was remarkable. In mainly bainitic structures, the appearance of bainite was different among steels and this seemed to have a profound influence on hardness. The structural appearance of bainite was significantly dependent on the temperature of formation. Addition of Cr lowered this temperature, resulting in a fine distribution of carbides in bainite.

(Received 16 Jun. 1964)

I. 結 言

タービンローターおよび発電機ローターなどの大型鍛鋼ローター軸の熱処理について、必要な基礎的データをを得るため、代表的な鋼種を選んで連続冷却変態を研究し、まず各供試鋼の連続冷却変態特性を明らかにした。

次いでこの種ローター材の熱処理特性について従来の知識を内外の文献に求め、諸鋼種間の連続冷却変態特性の

* 昭和37年4月本会講演大会にて発表
昭和39年1月16日受付

** 住友金属工業株式会社中央技術研究所, 理博

*** 住友金属工業株式会社中央技術研究所